PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 21/22 — 20. November 1941 — Redaktionsschluß für Nr. 23 am 15. November 1941 — 42. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

G. Aschermann, E. Friederich, E. Justi und J. Kramer, Supraleitfähige Verbindungen mit extrem hohen Sprungtemperaturen (*NbH* und *NbN*). Mit Tafel VI. S. 349.

Karl G. Zimmer, Ionisationsmessungen an schnellen Neutronen. S. 360.

Kl. Oswatitsch, Die Dispersion und Absorption des Schalles in Wolken. S. 365.

E. Buchwald, Korrelation zwischen spektraler Hellempfindlichkeit und Mondphase. S. 378.

Besprechungen:

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. S. 382.

Nachrichten. S. 384.

Angebote. S. 384.

ABHANDLUNGEN

Supraleitfähige Verbindungen mit extrem hohen Sprungtemperaturen (*NbH* und *NbN*)

Von G. Aschermann, E. Friederich, E. Justi und J. Kramer

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin-Charlottenburg und der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung in Berlin

Mit Tafel VI

1. Gegenstand der Untersuchungen

In den drei Jahrzehnten, die seit der Entdeckung der Supraleitfähigkeit der Metalle durch Kamerlingh Onnes vergangen sind, ist es nicht gelungen, diese Erscheinung auch nur qualitativ zu erklären. So können selbst wichtige Fragen wie die, ob bei genügend tiefer Temperatur alle Metalle supraleitend werden, und ob der Widerstand völlig verschwindet oder nur sehr klein wird, noch nicht beantwortet werden. Immerhin schien sich wenigstens die anfängliche Ansicht zu bestätigen, daß es sich um ein Quantenphänomen tiefster Temperaturen handelt, denn von allen supraleitenden Metallen überschreiten nur zwei (*Pb* und *Nb*) mit ihren Sprungtemperaturen (7,3° bzw. 9,3° abs) merklich den normalen *He*-Siedepunkt (4,22° abs). Es erregte daher ein gewisses Aufsehen, als Meißner und Franz (1) 1930 unter den von E. Friederich (2) als Elektronenleiter erkannten und für möglicherweise supraleitfähig gehaltenen Schwermetallverbindungen von *B*, *Si*, *C* und *N* im Niobkarbid *NbC* einen Stoff fanden, dessen Sprungtemperatur (10,2°–10,5° abs) sich in einer geeigneten Anordnung (3, 4) noch mit festem Wasserstoff (Erstarrungstemperatur 14,0° abs) ohne Zuhilfenahme von flüssigem Helium erreichen läßt.

Nachfolgend wird nun über die Auffindung zweier neuer Supraleiter berichtet, von denen der eine, hauptsächlich aus *NbH* bestehende schon im Temperaturbereich des flüssigen Wasserstoffs (bei etwa 15° abs) supraleitend wird, während der andere, hauptsächlich aus *NbN* bestehende noch weit oberhalb des normalen H_2-Siedepunktes (20,4° abs) supraleitet.

Noch bemerkenswerter als der hohe Sprungpunkt erscheint das übrige Verhalten der neuen Supraleiter, das sie von den supraleitenden Metallen unterscheidet und das sie in mancher Hinsicht eher den Halbleitern zuzählen läßt. Bei *NbH* und *NbN* hängen nämlich Eintritt der Supraleitfähigkeit, Höhe der Sprungpunkttemperatur und Ausbildung einer ungewöhnlichen Hysteresis der Übergangskurven derart ausschlaggebend von Unterschieden in der Verunreinigung und thermischen Vorbehandlung ab, daß sich kaum zwei Proben desselben Herstellungsganges gleich verhalten, und daß sich sogar die elektrischen Daten ein und derselben Probe zeitlich beträchtlich ändern können.

Da die Reinstdarstellung des Niobmetalles bisher noch nicht gelungen ist, erwies es sich als nötig, diese Präparate möglichst eingehend chemisch (§ 2) und röntgenographisch (§ 3) zu untersuchen; diese Arbeiten eröffnen nach gelungener Reinstdarstellung des *Nb* die Aussicht, die Träger der Supraleitfähigkeit zu identifizieren.

Daran anschließend wird der Übergang normalleitend $\rightleftharpoons$ supraleitend als Funktion der Temperatur bei $H = 0$ beschrieben (§ 4), und insbesondere die Streuung bei verschiedenen Präparaten, die zeitliche Veränderlichkeit und

die thermische Hysteresis dargestellt. Diese Beobachtungen werden dann auf den Übergang $n \rightleftharpoons s$ in Magnetfeldern erweitert, die teils vom Meßstrom erzeugt, teils von außen angelegt sind (§ 5); hier wird die Aufmerksamkeit scheinbar extrem hohen magnetischen Schwellwerten und merkwürdigen Hysteresiserscheinungen zugewandt.

Die geschilderten eigentümlichen Eigenschaften von *NbH* und *NbN* lassen einen experimentellen Beweis wünschen, daß es sich tatsächlich um eine echte Supraleitfähigkeit dieser Halbleiter handelt, nicht nur um eine plötzliche endliche Leitfähigkeitsverbesserung; zu diesem Zwecke wird der Dauerstromversuch (§ 6) ausgeführt, der auch die magnetische „Weichheit" der Präparate einfach deuten läßt.

Dieser Versuch gilt auch der Prüfung der Frage, ob die neuen Supraleiter angesichts ihrer bequem erreichbaren Sprungpunkttemperaturen praktisch z. B. zur Erzeugung starker Magnetfelder gebraucht werden können.

Im folgenden Abschnitt (§ 7) wird über Messungen des Halleffektes an *NbN* berichtet, die zur Aufklärung über Natur und Anzahl der Leitungsstromträger beitragen sollen.

In der allgemeinen Diskussion (§ 8) werden dann die Versuchsergebnisse daraufhin geprüft, welche Aussagen über den Leitungsmechanismus bereits gemacht werden können, bzw. welche weiteren Versuche noch als notwendig und aussichtsreich ausgeführt werden müssen.

2. Herstellung und chemische Analyse der Niobverbindungen

a) Niobmetall. Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Niobverbindungen diente von der Firma Siemens & Halske Wernerwerk M in Berlin-Siemensstadt geliefertes Niobmetallpulver. Dieses Niob enthält außer *Ta*, *O* und *C* noch spektrographisch nachweisbare Mengen von *Ca*, *Mg* und *Fe*. Der *Ta*-Gehalt beträgt nahezu 5 Proz. Durch Glühen an der Luft wurde eine Gewichtszunahme von 35,65 Proz. gegenüber 43,05 Proz. bei chemisch reinem *Nb* gefunden, und die Kohlenstoffbestimmung ergab 1,05 Proz. *C*. Die theoretische Zunahme eines mit 5 Proz. *Ta* und 1,05 Proz. *C* verunreinigten Niobs müßte 41,55 Proz. betragen, es sind also in dem Ausgangsprodukt 4,27 Proz. O_2 vorhanden, wenn man annimmt, daß der Sauerstoff an *Nb* gebunden vorliegt.

Aus diesem Pulver wurden Stäbchen oder Ringe gepreßt und im Vakuum bei 1500° C $^1/_2$ Stunde lang erhitzt. Hierdurch waren die Probekörper so verfestigt, daß sie sich gut mechanisch bearbeiten und weiter behandeln ließen.

b) Niobnitrid. Zur Nitrierung nach Friederich und Sittig (7) wurden die gesinterten Formstücke in reinem Bombenstickstoff, der auf die übliche Weise nachgereinigt und getrocknet worden war, einige Stunden auf 1200°–1250° C erhitzt. Nach dieser Behandlung waren die Probestücke oberflächlich mehr oder weniger hart, die dünne Randschicht sah dunkelgrün bis schwarz, die Bruchfläche hellgrau-metallisch aus. Die verschiedenen Probestücke wiesen eine Glühzunahme von 22–23 Proz. auf.

Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes konnte nach der Dumasschen Methode volummetrisch sehr genau vorgenommen werden; er ergab sich bei den Ringen *NbN* 3 bis *NbN* 6 mit 7,8 Proz. erheblich niedriger als der stöchiometrische N_2-Gehalt von 13,01 Proz. Durch Verbrennen im Sauerstoffstrom und Absorption der entstehenden CO_2 in Barytwasser wurde der *C*-Gehalt zu 0,68 Proz. bis 1,47 Proz. festgestellt. Die Analysen wurden außer an einer fünften Probe an dem Material ausgeführt, das aus den Scheibchen von 12 mm Außendurchmesser herausgebohrt werden mußte, um Ringe von 10 mm lichter Weite zu erhalten.

Eine stabförmige Probe *NbN* 12 wurde zunächst 3 Stunden in Reinstickstoff und anschließend 1 Stunde in mit Xyloldampf beladenem N_2 geglüht, um die Bildung einer *NbC*-Oberschicht zu fördern: Dies Präparat enthält 8,29 Proz. N_2, 1,21 Proz. *C* und ergab eine Gewichtszunahme von 22,5 Proz.

Ein anderer besonders langer Stab (5 × 5 × 160 mm) *NbN* 10, der im Anschluß an diese Messungen zu Ausdehnungsmessungen benutzt werden soll, weist mit nur 4,67 Proz. N_2 einen extrem niedrigen Stickstoffgehalt auf, der sogar noch denjenigen des reinen Nb_2N (7,01 Proz.) unterschreitet. Dieses Präparat wurde aus einer neuen Lieferung von *Nb*-Pulver hergestellt und wies nur 0,68 Proz. *C*-Gehalt auf; seine Glühzunahme betrug 23,15 Proz.

Die angegebenen Analysen sind Mittelwerte über den gesamten Querschnitt der Präparate, die insofern keine vollständige Beschreibung der Präparate darstellen, als diese eine Schichtstruktur aufweisen, worüber die röntgenographischen Untersuchungen des nächsten Abschnittes Aufschluß geben.

c) Niobhydrid. Versuche, Formkörper aus Niobhydrid durch Glühen von aus Niobmetallpulver gepreßten Stäbchen in einer Wasserstoffatmosphäre herzustellen, mißlangen meist, da die Präparate nach dem Glühen leicht in Pulver zerfielen. Daher wurden Preßkörper aus *NbC* durch mehrmaliges Glühen in einem Kohlerohrofen bei 3100° C in H_2 entkohlt. Nach dreimaligem Glühen bei 3100° C von je 1 Stunde

Dauer betrug der *C*-Gehalt der Proben *NbH* 2 bis *NbH* 4 nur noch 1,1 Proz. gegenüber 11,5 Proz im Ausgangsstab; diese Präparate waren außen graubraun, innen hellgrau. Von den durch Glühen eines Niobmetallstäbchens in H_2-Atmosphäre gewonnenen *NbH*-Präparaten zeigte lediglich *NbH* 5 eine soweit ausreichende Festigkeit, daß an ihm Strom- und Spannungsdrähte angebracht werden konnten; die Gewichtszunahme dieser Probe wurde zu 22,1 Proz. bestimmt.

3. Röntgenographische Untersuchung der Proben

a) Niobhydrid. Die röntgenographische Untersuchung der auf Supraleitfähigkeit zu prüfenden Präparate diente nicht nur zur Ergänzung der chemischen Analyse und zur Prüfung von Zusammenhängen zwischen Supraleitfähigkeit und Kristallstruktur, sondern sie war auch erster Anlaß zur Auffindung neuer Supraleiter.

Bei Demonstrationsversuchen mit einer Vielzahl von *NbC*-Präparaten wurde beobachtet, daß nicht alle Proben die von Meißner und Franz (1) angegebene Sprungtemperatur (10,2 bis 10,5° abs = 3 Torr H_2-Dampfdruck) aufweisen, sondern Schwankungen zwischen etwa 11,2° und 9° abs (8—1 Torr) auftreten. In der Meinung, daß eine Erniedrigung der Sprungtemperatur auf die Übergangswiderstände zwischen den Körnern der aus *NbC* gepreßten und gesinterten Proben zurückzuführen sei, wurden nunmehr Proben aus Niobmetall gepreßt und gesintert, und die entstandenen Formkörper anschließend in einer Kohlepackung karburiert. Diese Präparate zeigten die erwünschte Erhöhung der Sprungtemperatur, die aber mit $T_ü = 14°–15°$ abs alle Erwartungen übertraf und kaum auf die Ausschaltung der Übergangswiderstände zurückzuführen war.

Vergleichende Debye-Scherrer-Aufnahmen ließen an den neuen Präparaten außer dem von den alten Präparaten her bekannten *NbC*-Liniensystem noch ein ähnliches Gitter mit um 1,6 Proz. kleinerer Gitterkonstante erkennen; die neu beobachteten Linien waren schwächer als die *NbC*-Linien, falls die in das Markröhrchen der Seemannschen Kammer eingefüllte Probe von der Oberfläche der Probe abgekratzt wurde, dagegen etwa 10mal stärker, wenn sie aus tiefer liegenden Partien des Präparates entnommen wurde. Da die chemische Analyse der neuen Präparate nur 1,10 Proz. C gegenüber dem stöchiometrischen *C*-Gehalt von 11,4 Proz. ergab, und da ihre Karburierung in einer H_2-Schutzatmosphäre vorgenommen worden war, wurde der Schluß gezogen, daß die neu aufgetretenen Linien von *NbH* herrühren, und daß diesem die hohe Sprungpunktstemperatur zukommt. In der Abb. 1 ist oben ein Debye-Scherrer-Diagramm einer *NbC*-Probe von Meißner und Franz wiedergegeben, darunter das einer *NbH*-Probe mit angedeuteten *NbC*-Linien. Beide Aufnahmen wurden in einer Seemannkamera von 57,3 mm Durchmesser mit ungefilterter *Fe*-Strahlung gewonnen; die Gitterkonstante ist bei beiden Stoffen so wenig verschieden, daß die Aufspaltung nur bei größeren Ablenkungswinkeln zu erkennen ist. Bei beiden Substanzen sind die Niobatome flächenzentriert-kubisch angeordnet. Ohne genaue Intensitätsmessungen ist nur die Lage dieser Atome festzulegen, da das Streuvermögen der leichten *H*- und *N*-Atome gegenüber dem der *Nb*-Atome nicht ins Gewicht fällt. Da das *NbC*, wie bereits bekannt (5, 6), im *NaCl*-Gitter kristallisiert, ist man wegen der fast übereinstimmenden Gitterkonstante geneigt, für dieses ebenfalls den *NaCl*-Typus anzunehmen. Dagegen ist aber zu bedenken, daß es in diesem Gitter nicht zur vollen Raumausnutzung kommt, wenn man den *H*-Atomen den bekannten kleinen Atomradius von 0,46 ÅE zuschreibt. In diesem Fall ist daher das *ZnS*-Gitter wahrscheinlicher, bei dem die Koordinationszahl Metalloid-Metall 4 beträgt; aber auch dann sind diese Schwierigkeiten noch nicht ganz beseitigt.

Unser wahrscheinlichster Wert für die Gitterkonstante des *NbC* beträgt 4,45 ÅE gegenüber 4,40 ÅE nach Glocker (6) bzw. 4,90 ÅE nach Becker und Ebert (5); für das bisher offenbar noch nicht untersuchte *NbH* finden wir $a = 4{,}38$ ÅE. Hieraus folgt für das ideale *NbH* eine Dichte von 7,42, die mit abnehmendem *H*-Gehalt bis auf 7,35 sinkt. Die gemessene scheinbare Dichte der *NbH*-Proben von 4,1 bei *NbH* 2 und 5,77 bei *NbH* 4 zeigt, daß die pulverigen Präparate noch recht porös sind.

Wegen dieser mangelnden Dichte kann auch der Messung des spezifischen Widerstandes keine große Bedeutung beigelegt werden. Er ist z. B. für *NbH* 2 mit $10^4 \cdot \varrho_{300°} = 1{,}74\,\Omega \cdot$ cm etwa gleich demjenigen des *NbC* nach Friederich und Sittig (7).

b) Niobnitrid. War beim Niobhydrid der Gang der Untersuchung der, daß eine Substanz mit besonders hohem Sprungpunkt nachträglich durch chemische und röntgenographische Untersuchungen als Niobhydrid identifiziert wurde, so war der Weg beim Niobnitrid umgekehrt. Auf Grund von Überlegungen, die der eine von uns im Anschluß an die Ergebnisse der Untersuchungen an der amorphen Metallphase dargelegt hat (8), konnte vermutet werden, daß Niobnitrid einen besonders hohen Sprungpunkt haben würde. Diese Erwartung wurde voll bestätigt: Niobnitrid ist augenblicklich der Supraleiter mit dem weitaus höchsten Sprungpunkt,

wie weiter unten eingehend dargelegt wird. Die Röntgenuntersuchung ergab für Niobiumnitrid wieder für die *Nb*-Atome flächenzentriert kubisches Gitter (Abb. 2a), so daß sicher *NaCl*-Gitter vorliegt, wie es auch schon von anderer Seite festgestellt worden ist. Der wahrscheinlichste Wert für die Gitterkonstante ist nach unseren Messungen 4,39 ÅE, während Glocker (6) 4,41 ÅE angibt.

Überhaupt sind die Angaben über die Gitterkonstante der Verbindungen der vorliegenden Art ziemlich widerspruchsvoll. Aber auch die eigenen Messungen ergaben nicht genau übereinstimmende Werte. Es ist denkbar, daß die Gitterkonstante doch etwas variiert, je nachdem ob die stöchiometrische Zusammensetzung genau im Verhältnis 1 : 1 steht oder darunter liegt, was anscheinend oft (§ 2) der Fall ist, so daß viele Gitterpunkte der Metalloide leer sind. Für das elektrische Verhalten kann dieser Umstand von Bedeutung sein, und es wäre denkbar, daß auch das Verhalten bei der Supraleitung davon beeinflußt wird.

Aus der röntgenographisch gemessenen Gitterkonstante ergibt sich für das ideale *NbN* eine Dichte von 8,35, die bei Unterschreitung des stöchiometrischen *N*-Gehaltes bis auf 7,28 sinkt. Diese Dichte erreichen die untersuchten porösen Proben nicht, zeigt doch z. B. *NbN* 8 eine scheinbare Dichte von 5,68 gegenüber dem Sollwert von 7,33.

Infolgedessen ist auch hier dem absoluten Zahlenwert für den spezifischen Widerstand kein entscheidender Wert beizulegen. Er ist jedenfalls mit z. B. $10^4 \cdot \varrho_{300°} = 11{,}7$ ($\Omega \cdot$ cm) bei *NbN* 8 wesentlich größer als bei gesintertem *NbC* [$10^4 \cdot \varrho = 1{,}5\,\Omega \cdot$ cm nach Friederich und Sittig (9)]. Bei *NbH* und *NbN* stellt man also qualitative Übereinstimmung mit dem Erfahrungssatz von Friederich (2) fest, wonach die Leitfähigkeit um so besser wird, je mehr sich die Differenz der Valenzen dem Betrag 1 nähert, (für *NbC* $5 - 4 = 1$, für *NbH* $5 - 1 = 4$, für *NbN* $5 - 3 = 2$).

Im übrigen scheinen die spezifischen Widerstände von *NbH* und *NbN* starken Schwankungen zu unterliegen, wie es schon allein durch die wechselnden Abweichungen vom stöchiometrischen *H*- und *N*-Gehalt verständlich wird.

c) Niobsubnitrid. Da Niob in seiner Eigenschaft als Gettermetall bei der Nitrierung im strömenden Gas besonders stark der Verunreinigung ausgesetzt ist, wurden auch einige Stücke Niobdraht in mit Reinstickstoff (400 Torr) gefüllte Kolben eingeschlossen und hierin unter Beobachtung mit einem optischen Pyrometer geglüht. In dieser Anordnung ließen sich leicht höhere Temperaturen als im gasdurchströmten Ofen erreichen. So wurde u. a. eine Probe zwei Stunden bei 1800° C geglüht. Dieses Präparat wurde bis hinab zu 9,5° abs nicht supraleitend. Die röntgenographische Untersuchung zeigte, daß hier nicht das *NaCl*-Gitter des Niobnitrid vorlag, sondern daß die Niobatome in einem tetragonalen Gitter von $c/a = 0{,}98$ mit einer Gitterkonstante von $a = 4{,}35_5$ ÅE angeordnet sind (Abb. 2b). Die Vermutung, daß es sich hierbei um das bisher noch unbekannte Niobsubnitrid Nb_2N handelt, wurde durch die chemische Analyse bestätigt, die einen Stickstoffgehalt von 7 Proz. in praktischer Übereinstimmung mit dem stöchiometrischen *N*-Gehalt von 7,03 Proz. lieferte. Dieser Befund ist um so bemerkenswerter, als *NbN*-Präparate desselben oder noch niedrigeren *N*-Gehaltes noch im flüssigen H_2 supraleitend werden. Ob die Supraleitfähigkeit durch die geringere Gitterverzerrung beim Übergang von *NbN* zu Nb_2N aufgehoben wird, oder durch die bei diesem hinsichtlich *C*, *O* und *Fe*-Gehalt wesentlich reinerem Präparat verminderte Störstellenleitung, vermögen erst weitere Versuche mit noch reineren *NbN*-Proben zu entscheiden. Inzwischen ist in diesem Zusammenhang zu erwähnen, daß ein Kontrollversuch mit einem 5 Stunden ebenfalls in 400 Torr Reinstickstoff bei 1200° C geglühter Niobdraht derselben Lieferung erst unterhalb von 11,4° abs — statt sonst 16° abs — einen Widerstandsabfall ergab, der bei weiterer Temperatursenkung etwa 50 Proz. nicht unterschritt.

d) *NbO*, Nb_2O_3, Nb_2O_5, *NbB*, *TaN*, Ta_2N, *TaH*. Auch die verschiedenen Oxyde des Niobiums wurden auf Supraleitfähigkeit untersucht, die sie bis hinab zu 9,5° abs nicht zeigten. Die sehr linienreichen Debye-Scherrer-Diagramme dieser Oxyde bewiesen, daß es sich bei den nach der chemischen Analyse als *NbO*, Nb_2O_3 und Nb_2O_5 angesehenen Präparaten um Gemische verschiedener Substanzen, wahrscheinlich verschiedener Oxydstufen handelt. Auch das von Meißner, Franz und Westerhoff (1) auf Supraleitfähigkeit untersuchte *NbO*-Präparat erwies sich röntgenographisch als ein solches Gemisch, was im Hinblick auf die stark stromabhängige Belastungskurve von Interesse ist. Trifft die Meinung dieser Autoren zu, daß die Supraleitfähigkeit von *NbO* bei $T < 1{,}5°$ abs nur durch *Nb*- bzw. *Sn*-Fäden vorgetäuscht wird, so ist der Schluß zu ziehen, daß Oxyde offenbar überhaupt nicht supraleiten können.

Auch *NbB* wird bis hinab zu 9,5° abs nicht supraleitend.

Zwei als *TaN* und Ta_2N bezeichnete Präparate, die durch Glühen von *Ta*-Drähten in Birnen mit Reinstickstoffüllung bei 1700° bzw. 2200° C gewonnen waren, zeigten beide dieselbe hexagonale Kristallstruktur mit $a = 3{,}06$ ÅE,

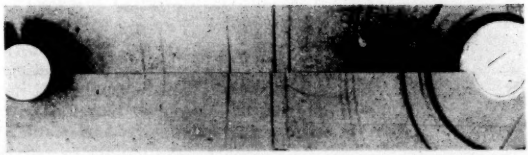

Abb. 1. Debye-Scherrer-Diagramm a) einer *NbC*-Probe von Meißner und Franz (oben) und b) von NbH_4 mit angedeuteten *NbC*-Linien. Links Eintritt der ungefilterten *Fe*-Strahlung, rechts Rückstrahldiagramm.

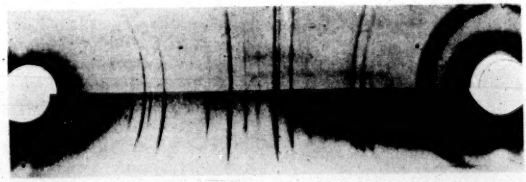

Abb. 2. Debye-Scherrer-Diagramm a) des kubischen NbN_5 (oben) und b) des tetragonalen Nb_2N_1 (unten). Links Eintritt der ungefilterten *Fe*-Strahlung, rechts Rückstrahldiagramm.

$c = 4{,}95$ ÅE, demnach $c/a = 1{,}62$. Nach der Strukturbestimmung sollte es sich in beiden Fällen um Ta_2N handeln.

Die Kristallstruktur des ebenfalls bis 9,5° abs hinab nicht supraleitend werdenden *TaH* konnte nicht sicher ermittelt werden, da das Diagramm zu viele wohl von Verunreinigungen herrührende Linien zeigte.

4. Der Übergang normalleitend ⇌ supraleitend als Funktion der Temperatur bei $H = O$

a) Versuchsanordnung. Die Messung der elektrischen Widerstände geschah durchweg mit dem fünfdekadigen Diesselhorstschen Kompensator in Verbindung mit dem Siemens-Supergalvanometer. Die Strom- und Spannungsdrähte wurden an die vorher galvanisch verkupferten Enden der Proben mit Lötzinn angelötet. Bei der Aufnahme der teilweise sehr schnell durchlaufenen Übergangskurven $n \rightleftharpoons s$ konnte nicht kompensiert werden, und es wurden daher die Galvanometerausschläge notiert.

Die Vorrichtung zur Erzeugung von Temperaturen zwischen 20,4° und etwa 9,5° abs war dieselbe, wie sie Justi und Reinhart Schulze (4) zur Demonstration der Supraleitfähigkeit des *NbC* entwickelt haben. Sie besteht wesentlich aus der bei mittleren Drucken schnell saugenden Gaedeschen Dampfstrahlpumpe (Leybold Mod. L) in Verbindung mit einer rotierenden Vorpumpe von wenigstens 6 m³/h Volumdurchfluß (z. B. Leybold Simplex-Pumpe Mod. XI) und dem Spezial-Vakuummantelgefäß. Die Konstruktion des aus 20er-Jena-Glas bestehenden Gefäßes, das unten einen verjüngten Ansatz zum Einführen in einen nur 10 mm weiten Magnetspalt besitzt, geht aus Abb. 3 und ihrer Unterschrift hervor; wegen näheren Angaben muß auf die Beschreibung der Demonstrationsversuche (10) verwiesen werden.

Temperaturen oberhalb des normalen H_2-Siedepunktes, zwischen 20,4° und 23,0° abs wurden in einem metallenen Vakuummantelgefäß erhalten (11), in dem der H_2 unter bis auf 2 Atm. abs erhöhtem Druck sieden konnte.

b) Messungen an *NbH*. Die an 4 verschiedenen *NbH*-Proben bei $H = O$ und einem Belastungsstrom von nur 5 mA gemessenen Übergangskurven sind in Abb. 4 wiedergegeben, und zwar ist das auf Zimmertemperatur bezogene Widerstandsverhältnis $r_T = R_{T°}/R_{300°}$ als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die durch Hydrieren von *Nb* in einer Kohlepackung gewonnenen und daher oberflächlich mit einer harten *NbC*-Schicht überzogenen Proben *NbH* 2, *NbH* 3 und *NbH* 4 besitzen vor Eintritt der Supraleitfähigkeit verschiedene r_T-Werte von beziehentlich 81 Proz., 97 Proz. und 75 Proz., obwohl die Präparate alle zusammen in demselben Arbeitsgang gesintert, karburiert und hydriert wurden. Bei *NbH* 5 handelt es sich um ein ohne Kohlepackung hydriertes *NbH*-Stäbchen, bei dem es trotz der bekannten Neigung zum Zerfallen in Pulver gelungen war, Drähte anzulöten; es ergibt bei Abkühlung von Zimmertemperatur auf 14,0° einen Widerstandsabfall auf 76 Proz. Für alle Proben ist der fallende Teil der Übergangskurve ($n \rightleftharpoons s$) ausgezogen, der steigende gestrichelt ($s \rightleftharpoons n$) dargestellt.

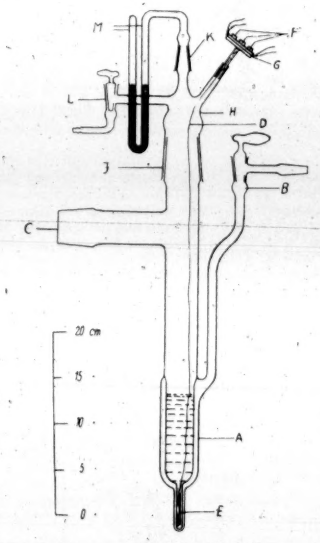

Abb. 3. Vakuummantelgefäß zur Demonstration der Supraleitung im Temperaturbereich zwischen 20,4° und 9,5° abs mittels flüssigem und festem Wasserstoff. *A* Vakuummantel aus 20er Jenaglas, durch den Eckhahn *B* vor jedem Versuch frisch evakuierbar. *C* Schliffansatz zur Verbindung mit dem Pumpaggregat. *D* verdrilltes Kabel, bestehend aus 2 Strom- und 2 Spannungsdrähten, die zum *NbC*- oder *NbH*- oder *NbN*-Präparat *E* führen, das sich in einem verjüngten Ansatz des Gefäßes *A* befindet und daher in einen engen Magnetspalt (10 mm) eingeführt werden kann. Die vakuumdichte Durchführung von *D* geschieht durch Gummiplättchen *G*, zwischen zwei Messingscheiben gepreßt durch 4 Schräubchen *F*. *H* Ansatz der Schliffkappe *I*, in den die Kabeldurchführung eingesiegelt ist. *K* Schliffansatz, der nach Einfüllen des siedenden H_2 mit dem als Dampfdruckthermometer *M* dienenden *Hg*-Manometer *M* verschlossen wird. *L* Hahn für den H_2-Überdruck, der unmittelbar nach Beginn des H_2-Abpumpens verschlossen wird.

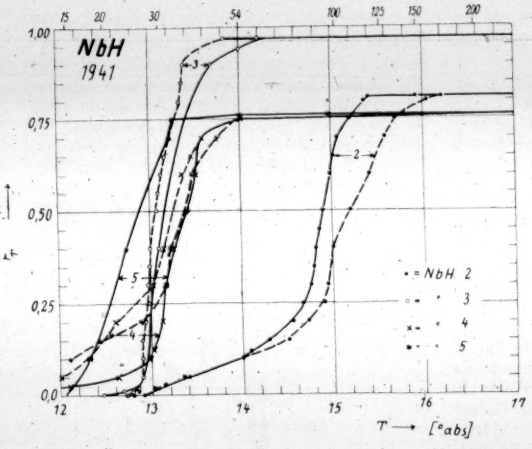

Abb. 4. Übergang vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand bei NbH; aufgetragen sind die auf Zimmertemperatur (300° abs) bezogenen Widerstandsverhältnisse r_T als Funktion der Temperatur $T°$ abs (unten) bzw. H_2-Dampfdruck (oben) bei etwa 4 mA Belastungsstrom und dem äußeren Magnetfeld $H \approx O$. Ausgezogen: Kurven fallender Temperatur, entsprechend Übergang $n \rightarrow s$; gestrichelt: Kurven steigender Temperatur, entsprechend Übergang $s \rightarrow n$. NbH 2, NbH 3, NbH 4 außen mit NbC überdeckte Proben, NbH 5 durchweg aus NbH bestehend.

Als charakteristischen Unterschied gegenüber den für Metalle bekannten, auch durch größere Verunreinigungen kaum beeinflußten Kurven, beobachtet man hier eine bedeutende Variationsbreite, wobei sich die Halbwertstemperaturen z. B. von NbH 2 (14,8° abs) und NbH 5 (12,7° abs) um mehr als 2° unterscheiden. Ferner fällt auf, daß der Widerstand nach zunächst beschleunigtem Absinken weiterhin nur verzögert sinkt, so daß sein völliges Verschwinden erst bei wesentlich tieferen Temperaturen als der Halbwertstemperatur eintritt. Die Breite der Hysteresisschleifen ist nicht sehr groß; infolgedessen kann es durchaus z. B. durch Temperaturgradienten vorgetäuscht sein, wenn die steigenden ($s \rightleftharpoons n$) Kurven in ungewohnter Weise zum Teil über den fallenden ($n \rightleftharpoons s$)-Kurven liegen. Die unregelmäßige Form der Kurven beruht nicht auf Versuchsfehlern, wie es der Vergleich mit den regelmäßig verlaufenden NbN-Kurven schließen läßt.

c) Messungen an NbN. Messungen der thermischen Übergangskurven von 6 verschiedenen NbN-Präparaten bei $H \approx O$ sind in Abb. 5 wiedergegeben, und zwar sind wiederum die Widerstandsverhältnisse r_T als Funktion der absoluten Temperatur aufgetragen und die bei sinkender Temperatur ($n \rightarrow s$) beobachteten Meßpunkte durch ausgezogene Kurven,

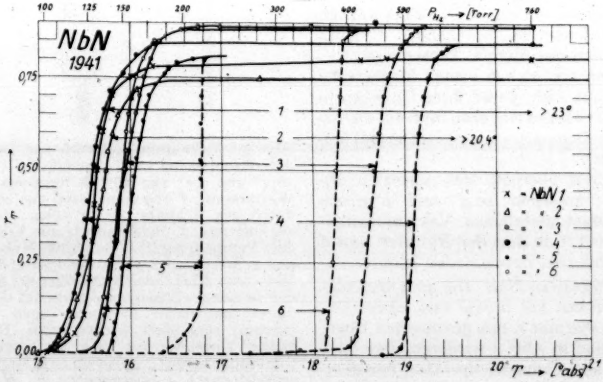

Abb. 5. Übergang vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand und umgekehrt bei NbN. Aufgetragen sind die auf Zimmertemperatur (300° abs) bezogenen Widerstandsverhältnisse r_T als Funktion der Temperatur $T°$ abs (unten) bzw. H_2-Dampfdruck (oben) bei etwa 4 mA Belastungsstrom und dem äußeren Magnetfeld $H \approx O$. Ausgezogen: Kurven fallender Temperatur, entsprechend dem Übergang $n \rightarrow s$; gestrichelt: Kurven steigender Temperatur, entsprechend dem Übergang $s \rightarrow n$. Bei NbN 1 und NbN 2 ist nur der fallende Teil ($n \rightarrow s$) der Hysteresisschleife gezeichnet, da der Übergang $s \rightarrow n$ oberhalb von 23° abs erfolgt und daher die höchste im Diagramm eingezeichnete Temperatur überschreitet.

die Funktionen steigender Temperatur durch gestrichelte Kurven verbunden. Alle hier verwendeten Proben sind nicht wie gewöhnlich stäbchen-, sondern ringförmig, um mit ihnen den unten (§6) beschriebenen Dauerstromversuch ausführen zu können. Die Ringe *NbN* 1 und *NbN* 2 sind in demselben Arbeitsgang hergestellt und zeigen ein linienreicheres Debye-Scherrer-Diagramm als die in einer anderen Serie gemeinsam gewonnenen Ringe *NbN* 3 bis *NbN* 6.

Bei den thermischen Übergangskurven fällt zunächst wieder die große Variabilität auf, die sich hier in ganz anderer Weise als bei *NbH* (Abb. 4) zeigt. Bei *NbN* differieren nämlich die Kurvenäste sinkender Temperatur ($n \rightarrow s$), auf die Halbwertstemperatur bezogen, um nicht mehr als etwa 0,5°, wohingegen die Kurven steigender Temperatur ($s \rightarrow n$) über mehr als 6° variieren. Bei genauerer Prüfung stellt man im einzelnen fest, daß die Supraleitfähigkeit bei um so höherer Temperatur erhalten bleibt, je tiefer die zum Eintritt der Supraleitung notwendige Unterkühlung gewesen ist. Wenn also der weniger variable fallende Ast der Übergangskurve ein wenig tiefer zu liegen kommt, wächst die Breite der Hysteresisschleife beträchtlich an, z. B. von 0,8° auf über 6°.

Ob es sich bei diesen sehr steilen und daher oft schnell durchlaufenen Kurven um echte Gleichgewichtskurven handelt, kann nicht sicher behauptet werden. Zwar wurden bei aufeinanderfolgenden Meßreihen diese Kurven auf wenige $^1/_{100}$° genau reproduziert, aber es sind auch andererseits beträchtliche zeitliche Verzögerungserscheinungen beim Übergang im Magnetfeld (§ 5) beobachtet worden.

Unbeschadet der guten Reproduzierbarkeit der Sprungkurven bei kurz aufeinander folgenden Messungen kann man eine beträchtliche Änderung der Übergangskurven feststellen, wenn man dieselbe Probe nach einigen Wochen erneut untersucht. Beispielsweise zeigte die am 18. Juni 1941 hergestellte Probe *NbN* 5 am 21. Juni 1941 die in Abb. 3 dargestellten Sprungkurven mit Halbwertstemperaturen von 16,01° für $n \rightarrow s$ und 16,77° für $s \rightarrow n$; bei einer Nachuntersuchung am 26. Juli 1941 ergab sich eine etwas niedrigere Halbwertstemperatur ($T = 15{,}94°$) beim Abkühlen und ein Fortbestehen der Supraleitfähigkeit noch im offen siedenden H_2-Bad ($T > 20{,}4°$).

Es ist naheliegend, den Übergang $n \rightarrow s$ mit dem Erstarrungsvorgang einer Flüssigkeit in Parallele zu setzen und in diesem Zusammenhang die Frage der Bildung von Keimen des „Elektronenkristalles" [nach Gorter und Casimir (12)] bei der Abkühlung ($n \rightarrow s$) der „Elektronenflüssigkeit" [nach Justi (13)] bzw. der Erhaltung solcher Zentren bei der Erwärmung ($s \rightarrow n$) zu untersuchen. Hierzu wurde ein Versuch derart ausgeführt, daß durch Abkühlung unter 16° abs supraleitend gewordene (*NbN* 1, *NbN* 2, *NbN* 5) und bei 20,4° supraleitend gebliebene Proben für einige sec aus dem offen siedenden H_2 herausgehoben wurden, bis wieder der volle Ohmsche Widerstand vorhanden war. Diese vorübergehend angewärmten *NbN*-Proben wurden im offen siedenden H_2 wieder sofort supraleitend, woraus auf die Erhaltung von supraleitenden Keimen bei vorübergehender Erwärmung über den Sprungpunkt zu schließen wäre, in Analogie zu der von Goetz (14) entdeckten Persistenz von Kristallkeimen in nur wenig überhitzten Schmelzen. Wie unten (§ 5) gezeigt werden wird, erhält man indessen nach dieser vorübergehenden Erwärmung einen erniedrigten magnetischen Schwellwert.

Von solchen Merkwürdigkeiten abgesehen, entsprechen die Sprungkurven des *NbN* insofern denjenigen reiner spannungsfreier Metalle, als sich die Umwandlung innerhalb eines sehr engen Temperaturintervalls vollzieht. So findet man, daß bei *NbN* 75 Proz. des Überganges innerhalb von etwa $\Delta T = 0{,}1°$ vor sich geht, womit man eine ähnliche relative Breite $\Delta T/T$ erhält wie z. B. bei *Tl*, *In* usw. mit ihren niedrigeren Halbwertstemperaturen.

5. Der Einfluß der Belastungsstromstärke und äußerer Magnetfelder auf den Übergang $n \rightleftarrows s$

Die *NbH*- und *NbN*-Präparate vertrugen keine höhere Strombelastung als einige 10^{-2} Amp., wenn diese Stromstärke nicht rasche und beträchtliche Änderungen erleiden sollte, die wahrscheinlich auf den nicht vollkommenen Kontakt zwischen den elektrolytisch aufgebrachten *Cu*-Häutchen und den Versuchskörpern zurückzuführen sind.

Infolgedessen konnte auch die Abhängigkeit des Überganges $n \rightleftarrows s$ von der Belastungsstromstärke nur in mäßigen Grenzen untersucht werden. Abb. 6 zeigt bei fallender Temperatur aufgenommene Sprungkurven für *NbN* 5, die keine wesentliche Änderung bei Erhöhung der Stromstärke von 0,001 auf 0,010 Amp. erkennen lassen. Jedenfalls darf man aus solchen Beobachtungen in bekannter Weise schließen, daß bei *NbH* und *NbN* der Strom nicht auf wenige dünne Fäden beschränkt ist. Gerade bei *NbH* und *NbN* mußte diese Möglichkeit geprüft werden, weil die Präparate nach dem chemischen (§ 2) und röntgenographischen (§ 3) Befund eine Schichtstruktur besitzen, beispielsweise einen äußeren Überzug aus *NbC*, und weil möglicherweise nur einer dünnen Schicht optimaler Mischung von

NbC und *NbH* bzw. *NbN* die hohe Sprungtemperatur zuzukommen brauchte.

Dieselbe Abb. 6 zeigt links zwei weitere Sprungkurven, die bei fallender Temperatur in äußeren Magnetfeldern von 2,35 bzw. 3,60 kG

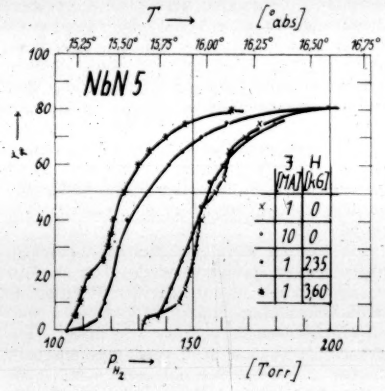

Abb. 6. Übergang $n \rightarrow s$ vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand bei *NbN* 5 für verschiedene Belastungsstromstärken I (mA) und äußere Magnetfelder H (kG). Aufgetragen sind die auf Zimmertemperatur (300° abs) bezogenen Widerstandsverhältnisse r_T als Funktion der Temperatur $T°$ abs (oben) bzw. des H_2-Dampfdruckes p (Torr) (unten).

bei minimalem Belastungsstrom ($J = 1$ mA) aufgenommen sind. Die Halbwertstemperatur (gemessen an geglätteten Kurven) wird durch das Feld von 2,35 kG um 0,40°, durch 3,60 kG um 0,55° erniedrigt; die Verschiebung der Kurven erfolgt also langsamer als linear mit dem Feld. Für noch höhere Feldstärken ließen sich keine Sprungkurven mehr messen, weil sich bei konstant gehaltenen Werten von H und T kein bestimmter Widerstand mehr ergab, sondern r_T zeitlich anwuchs, bis der volle Widerstand am oberen Ende der Sprungkurve erreicht war. So stellte z. B. bei 12° abs ein Querfeld von 37 kG den Widerstand von *NbH* 2 sofort zu etwas über die Hälfte wieder her, und im Verlauf der nächsten etwa 5 min stieg r_T zeitlich beschleunigt bis auf den Ausgangswert.

Bei diesen Versuchen wurde noch eine weitere, bei *NbH* und *NbN* übereinstimmende, eigentümliche Verzögerungserscheinung beobachtet. Machte man nämlich bei $H = 0$ ein Präparat völlig supraleitend, schaltete dann $H = 37$ kG ein und wartete einige Minuten, bis der Anfangswiderstand wieder hergestellt war, so verschwand nach Ausschalten des Magnetfeldes dieser Widerstand selbst bei längerem Warten (z. B. 15 min) nicht, sondern blieb voll erhalten. Ließ man dann aber die Temperatur steigen, z. B. bis an den als Haltepunkt ausgezeichneten Schmelzpunkt des H_2 (14,0° abs), so stellte sich nach einer bestimmten Zeitspanne (bei *NbH* 2 in fünfmal wiederholten Versuchen stets 20 sec) der Widerstand $r_T = 0{,}10$ ein, der dieser Schmelztemperatur nach der Sprungkurve (Abb. 4) zukommt. Durch anschließende Temperaturerniedrigung konnte dann sofort die volle Supraleitfähigkeit wiederhergestellt werden. Die Relaxation blieb aus, wenn beim Ausschalten des Feldes der Widerstand noch nicht völlig wiederhergestellt war. Diese Verzögerungserscheinung weicht offenbar von dem durch Keesom und van Laer (15) bei niedrigen Feldstärken beobachteten Relaxationsphänomen ab und ist insofern neuartig, als die Wiederherstellung der Supraleitung nicht durch Abkühlen, sondern Erwärmen bewirkt wird.

6. Dauerstromversuche

Dauerstromversuche an *NbN* wurden aus dreierlei Gründen unternommen:

1. Es sollte festgestellt werden, ob es sich bei diesen von dem gewohnten Verhalten der Supraleiter so vielfach abweichenden Stoffen um echte Supraleiter unmeßbar kleinen Widerstandes handelt, oder ob der Widerstand nur beschleunigt auf einen kleinen, nach der Stromspannungsmethode nicht mehr meßbaren Bruchteil abfällt.
2. Die Stärke des die Supraleitung aufhebenden kritischen Magnetfeldes sollte als Funktion der Temperatur gemessen und damit eine bestimmte Fragestellung nach der Existenz magnetisch „weicher" Supraleiter geklärt werden.
3. Es sollte die Möglichkeit untersucht werden, mit supraleitenden Stromkreisen technisch erreichbarer Sprungtemperaturen starke Elektromagnete aufzubauen. Die Versuche wurden nur an *NbN* ausgeführt, weil *NbH* wegen seiner geringen Festigkeit zur Herstellung supraleitender Kreise ungeeignet ist.

Die Versuchsanordnung war dieselbe, wie sie von Justi (10) zur Demonstration des Dauerstromversuches angegeben ist. Es handelt sich hierbei nicht wie bei dem bekannten Versuch von K. Onnes (16) um ein supraleitendes Galvanometer, sondern es wird das Magnetfeld supraleitender Ringe mit einem Paschenschen Feldstärkenmesser (17) beobachtet, der sich dank der besonderen Konstruktion des Vakuummantelgefäßes auf Zimmertemperatur befinden kann,

wodurch der Versuch sehr vereinfacht wird. Dies Gefäß (Abb. 7) unterscheidet sich von dem oben abgebildeten (Abb. 3) dadurch, daß der verjüngte Ansatz nicht nach außen, sondern nach innen geführt ist, so daß in ihn die rotierende Probespule bis dicht an den supraleitenden Ring herangeführt werden kann; dies ist notwendig, weil das Feld in der Achse des Ringes mit der dritten Potenz der Entfernung a des Aufpunktes von der Ringebene abnimmt (18). Einzelheiten der Gefäßkonstruktion gehen aus der Unterschrift zur Abb. 7 hervor. Während für die Demonstration zur Erzielung eines größeren Effektes ein Paar Ringe verwendet wird, das die rotierende Probespule nach Art einer Helmholtzspule umgibt,

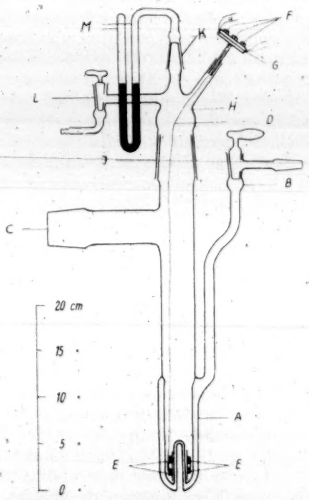

Abb. 7. Vakuummantelgefäß zur Vorführung des Dauerstromversuches im Temperaturbereich zwischen 20,4° und 9,5° abs mittels flüssigem und festem H_2. A Vakuummantel aus 20er Jenaer Glas, durch den Eckhahn B vor jedem Versuch frisch evakuierbar. C Schliffansatz zur Verbindung mit dem Pumpaggregat. D verdrilltes Kabel, bestehend aus 2 Strom- und 2 Spannungsdrähten, die an einem der beiden im Querschnitt gezeichneten NbN-Ringe E angelötet sind. Die Ringe E sind an einer Neusilberhülse befestigt, die über das Glasrohr geschoben ist, in die die rotierende Probespule des Feldstärkenmessers eingeführt wird. Die vakuumdichte Durchführung von D geschieht durch Gummiplättchen G, zwischen zwei Messingplättchen gepreßt durch 4 Schräubchen F. H Ansatz der Schliffkappe I, in den die Kabeldurchführung eingesiegelt ist. K Schliffansatz, der nach Einfüllen des siedenden H_2 mit einem als Dampfdruck-Thermometer dienenden Hg-Manometer verschlossen wird. L Hahn für den H_2-Überdruck, der unmittelbar nach Beginn des Abpumpens verschlossen wird.

konnte für die quantitativen Messungen der Schwellwertskurve wegen der Verschiedenheit der Proben jeweils nur ein Ring benutzt werden.

Ausführliche Messungen wurden an dem Ring NbN 1 ausgeführt, der bis zu 23,2° abs hinauf supraleitend bleibt. Sein äußerer Durchmesser ist $2r_a = 10$ mm, die Bohrung beträgt $2r_i = 4$ mm und die Dicke 2 mm. Die Achse der rotierenden Probespule war von seiner Mitte 7 mm entfernt. Nachdem die Probe im Querfeld eines Permanentmagneten von $H_0 = 206$ Gauß bis etwas unter 10° abs abgekühlt worden war, und der Magnet entfernt worden war, zeigte die Probespule ein zeitlich nicht abnehmendes Feld von $H_a = 5{,}9$ Gauß an; da es durch umgekehrtes Magnetisieren des Ringes nicht kommutiert werden konnte, ist es kleiner als das kritische Feld. Beachtet man nun, daß für $a > r$ die im Abstand a von der Probespule auf der Ringachse gemessene Feldstärke $H_a = H_0 (r/a)^3$ ist, so kann man aus den bekannten Werten für H_a, H_0 und a den effektiven Durchmesser des Ringstromes errechnen. Durch Einsetzen der Zahlenwerte findet man $r = 2{,}1$ mm. Der Dauerstrom fließt also nur auf der Innenseite des Ringes und erreicht damit erwartungsgemäß das Minimum der magnetischen Energie $^1/_2 L J^2$, indem er die Strombahn kleinster Selbstinduktion wählt. Die Gleichung für die magnetische Feldstärke im Zentrum eines stromdurchflossenen kreisförmigen Leiters $H = 0{,}2\,\pi J/r$ liefert mit $r = 0{,}2$ für die Stärke des beobachteten Dauerstromes 66 Amp.

Die kritische Feldstärke von 200 Gauß wird bei etwa 10° abs erreicht; hier ist die Temparaturmessung wegen des geringen Betrages des Sättigungsdruckes (2 Torr) und wegen des Druckabfalls im festen H_2 unsicher. Nach vorübergehender Erwärmung wurde diese Feldstärke am Tripelpunkt, dessen Temperatur sich leicht konstant halten läßt, aus dem Magnetfeld des Dauerstromes zu 0,8, bei 20,4° abs zu 0,4 Gauß bestimmt.

Andere Proben zeigten auch in bezug auf die Schwellwertskurve erhebliche Unterschiede; z. B. wurde das kritische Magnetfeld bei 10° abs für NbN 5 zu 200 Gauß beobachtet.

Unabhängig von diesen individuellen Schwankungen kann auf Grund der Dauerstromversuche festgestellt werden, daß die Supraleitfähigkeit der NbN-Präparate bereits durch ähnlich schwache Magnetfelder wie bei den reinen Metallen aufgehoben wird; indessen scheint die kritische Feldstärke mit der Unterkühlung unter die normale Sprungtemperatur ($H = 0$) schneller als linear zuzunehmen. Andererseits bemerkt man, wenn man nach der Stromspannungsmethode mißt, das Auftreten eines endlichen Ohmschen Widerstandes z. B. bei 20,4° abs erst

bei äußeren Feldstärken von wenigstens einigen 100 Gauß, also bei um wenigstens 2 Größenordnungen stärkeren Feldern. Hieraus ist zu schließen, daß schon bei Feldstärken, bei denen das Galvanometer noch keinen Spannungsabfall anzeigt, ein endlicher Ohmscher Widerstand auftritt, der sich lediglich durch seinen geringen Betrag den gewöhnlichen Nachweis- und Meßmethoden entzieht. Die im r_T, T-Diagramm dargestellte Sprungkurve fällt also unterhalb der Halbwertstemperatur nicht unbegrenzt beschleunigt auf $r_T = 0$ ab, sondern besitzt hier einen „Fuß" mit verzögertem Widerstandsabfall. Dieser Übergang vom beschleunigten zum verzögerten Abfall ist in den NbN-Sprungkurven der Abb. 5 mehrfach deutlich zu erkennen.

Diese Beobachtungen scheinen uns von allgemeinerer Bedeutung für die Messung und Theorie der magnetischen Eigenschaften der Supraleiter zu sein. An supraleitenden Legierungen sind umfangreiche Messungen der magnetischen Induktion als Funktion der äußeren Feldstärke ausgeführt worden, ohne daß man sich durch Dauerstromversuche von der vollständigen Supraleitung bei den angewandten Feldstärken überzeugt hätte. Es ist dann nicht ausgeschlossen, daß ein mit der um etwa 6 Größenordnungen unempfindlicheren Stromspannungsmethode nicht bemerkbarer endlicher Widerstand existiert, der die Ausbildung von Dauerströmen behindert, wie sie im völlig supraleitenden Material als „Abschirmströme" von äußeren Feldern induziert werden und den Anschein erwecken, daß in ihm die magnetische Induktion B bzw. die Permeabilität μ verschwindet. Es erscheint daher als unnötig, das mehr oder weniger tiefe Eindringen von Magnetfeldern in magnetisch „weiche" supraleitende Verbindungen und Legierungen durch die Hypothese einer Schwammstruktur von abwechselnd normal- und supraleitenden Bezirken zu erklären, solange man sich nicht in jedem Fall darüber vergewissert hat, daß nicht nur kein merklicher Spannungsabfall mehr auftritt, sondern daß auch ein Dauerstrom fließen kann.

Auch bei den Dauerstromversuchen traten Hysteresiserscheinungen auf, und zwar zeigte sich der Höchstwert der Dauerstromstärke J_k, bei dem gerade noch Supraleitung besteht, von der magnetischen Vorbehandlung der Probe abhängig. Diese Erscheinung sei durch ein Zahlenbeispiel belegt. Wie oben beschrieben, wurde der Ring NbN 1 im Feld eines Permanentmagneten ($H_0 = 206$ Gauß) so tief abgekühlt ($T < 10°$ abs), daß das kritische Feld H_k größer als H_0 wurde. Hierauf wurde der Magnet weggezogen und festgestellt, daß der normale Induktionsfluß durch den Ring erwartungsgemäß infolge Bildung eines entsprechenden Dauerstromes unverändert geblieben war, wie es die Maxwellsche Theorie mit $\dot{B}_n = 0$ nach Lippmann (19) verlangt. Das Feld H_0 erwies sich insofern als unterkritisch ($H_0 < H_k$), als man nun durch vorübergehende Einschaltung des Feldes $-H_0$ das Vorzeichen des Dauerstromes nicht umkehren konnte. Er nahm aber unerwarteterweise bei diesem Ummagnetisierungsversuch auf 19 Amp. ab und erreichte nach einer neuen Magnetisierung mit $+H_0$ nicht wieder den Anfangswert 66, sondern nur 45 Amp. Durch darauffolgende Ummagnetisierungen wurde dann der Dauerstrom nacheinander auf 14, 37, 8 und 27 Amp. herabgesetzt. Da hierbei offenbar die Stromenergie in Wärmeenergie verwandelt wird, handelt es sich um eine Entropiezunahme, wie sie beim Durchlaufen eines Kreisprozesses eintreten muß, wenn eine thermische bzw. magnetische Hysteresis existiert. Bei 14° und 20° abs konnte der Dauerstrom ohne Auftreten solcher Nichtumkehrbarkeiten kommutiert werden, so daß anzunehmen ist, daß sich diese Erscheinungen auf das Gebiet beschränken, in dem das äußere Feld unterkritisch ist.

7. Halleffekt-Messungen

Um über Art und Anzahl der Leitungsträger Aufschluß zu erhalten, wurde an einem NbN-Präparat (NbN 8a) der Halleffekt gemessen. Bei den Messungen konnte lediglich die Temperatur variiert werden, dagegen ließ die geringe Strombelastbarkeit (max. 0,14 Amp.) und verhältnismäßig große Dicke (0,166 × 4 × 20 mm) keine Beobachtung der Strom- und Feldstärkenabhängigkeit der Hallkonstanten A_H zu. Zunächst wurde bei ausgeschaltetem Magnetfeld mittels des Diesselhorstschen Kompensators der Nulleffekt kompensiert, die Spannungsempfindlichkeit des Galvanometers bestimmt und dann der Ausschlag beim Kommutieren des Feldes von 37000 Gauß beobachtet. Das Vorzeichen des Effektes wurde durch eine Vergleichsmessung an Cu ($10^6 A_H = -609$) ermittelt. Aus größeren Beobachtungsreihen wurden Mittel gebildet und daraus folgende Hallkonstanten $A_H \cdot 10^6$ abgeleitet:

$T°$ abs	300°	89°	20°
$10^6 A$	−1000	−8300	−10300

Das negative Vorzeichen von A_H zeigt, daß der Strom durch negativ geladene Teilchen, also Elektronen getragen wird; bei Zimmertemperatur ist A_H etwa 1,6mal größer als bei Cu und wächst bei Abkühlung auf 20° abs auf das 10fache. Da es sich um eine ganz kompakte Probe handelt – die scheinbare Dichte bleibt mit 5,68 unter dem röntgenographisch bestimmten Idealwert 7,33 –, wird man aus der absoluten Größe

der Hallkonstanten keinen sicheren Schluß auf den Ionisierungsgrad der Substanz ziehen können; wohl aber darf aus der Temperaturabhängigkeit der Hallkonstanten gefolgert werden, daß die Anzahl der Leitungselektronen mit sinkender Temperatur stark abnimmt, so daß eine thermische Ionisation nicht unwahrscheinlich ist.

8. Allgemeine Diskussion der Versuchsergebnisse

Aus den an *NbH* und *NbN* beobachteten Übergangskurven und den beschriebenen Dauerstromversuchen folgt, daß echte Supraleitung noch oberhalb des H_2-Siedepunktes auftreten kann, und daß die Supraleitfähigkeit nicht länger als eine nur tiefsten Temperaturen eigentümliche Erscheinung zu betrachten ist.

Die Frage nach dem Charakter dieser Supraleiter kann durch die bisher vorliegenden Erscheinungen noch nicht als entschieden gelten. Zwar sprechen der geringe Temperaturabfall des Widerstandes, der hohe spezifische Widerstand und die beträchtliche Abnahme der Leitungselektronenzahl mit sinkender Temperatur ebenso wie die beträchtliche Abhängigkeit der elektrischen Erscheinungen von minimalen Unterschieden in Verunreinigung und thermischer Vorgeschichte dafür, daß diese *NbH* und *NbN*-Präparate Störstellenleiter sind; andererseits aber ist hervorzuheben, daß die Präparate wegen der Gettereigenschaften des Niobiums stark verunreinigt sind, und es insofern als noch möglich erscheint, daß merklich reinere Präparate einen beschleunigten Widerstandsabfall mit sinkender Temperatur, einen geringeren spezifischen Widerstand und Konstanz der elektrischen Eigenschaften nach Art der metallischen Leiter zeigen werden. Schließlich erscheint es als durchaus möglich, daß echte metallische Leitung und Störstellenleitung gemeinsam auftreten (20). Über diese Fragen kann erst nach Beendigung der bereits begonnenen Arbeiten zur Herstellung reinerer Präparate entschieden werden.

Als dritten Gesichtspunkt bei der Diskussion der Versuchsergebnisse möchten wir den von den neu aufgefundenen Parallelen zwischen Supraleitfähigkeit und Ferromagnetismus hervorheben, die seit diesem Hinweis von Gerlach (21) immer stärker hervorgetreten sind; sie könnten Anlaß sein, die zur Erklärung der ferromagnetischen Erscheinungen erfolgreich gewordene Theorie der Umklapp- und Drehprozesse auch auf das Supraleitungsproblem anzuwenden.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß möglicherweise die Beobachtungen über Bildung und Persistenz supraleitender Zentren ebenfalls wichtige Hinweise zur Lösung des Supraleitungsproblems geben könnten.

9. Zusammenfassung

Nachdem bisher *NbC* als Supraleiter mit der höchsten Sprungtemperatur (10,2°—10,5° abs) zu gelten hatte, wird hier über die Entdeckung zweier neuer Supraleiter *NbH* und *NbN* berichtet, von denen *NbH* im Temperaturbereich des flüssigen H_2 supraleitet, und *NbN* diese Eigenschaft sogar noch oberhalb des H_2-Siedepunktes im Temperaturbereich des Neons ($T > 23°$ abs) zeigt. Infolgedessen ist die Supraleitfähigkeit nicht länger als Erscheinung tiefster Temperaturen anzusehen.

Darüber hinaus sind die beiden Supraleiter insofern interessant, als sie in mancher Hinsicht weniger als metallische Leiter wie als Störstellenleiter anzusprechen sind. Die Übergangskurven $r_T = f(T)$ zeigen eine beträchtliche Hysteresis von bis zu 8° Unterschied zwischen fallendem und steigendem Ast der Sprungkurve, und die Sprungtemperaturen hängen von minimalen Unterschieden in Verunreinigungen oder thermischer Vorgeschichte derart ab, daß sich nicht zwei Proben derselben Herstellungsserie gleichen. In diesem Zusammenhang werden ausgedehnte chemische und röntgenographische Untersuchungen der Proben beschrieben, die danach u. a. durch *Ta*, *C*, *O* und *Fe* verunreinigt sind und infolge der Getterwirkung des *Nb* schwer reiner zu erhalten sind. Es scheint, daß fortschreitende Reinigung die Supraleitfähigkeit herabsetzt, doch kann über die Alternative metallischer Leiter oder Störstellenleiter erst nach weitergehender Reinigung entschieden werden, falls nicht beide Leitungsmechanismen gleichzeitig auftreten. In diesem Zusammenhang ist der hohe spezifische Widerstand, der nur geringe Abfall des Widerstandes, aber die bedeutende Zunahme der Hallkonstanten mit fallender Temperatur von *NbN* bemerkenswert.

Versuche über den Einfluß äußerer Magnetfelder auf die Supraleitfähigkeit ergeben u. a. eigentümliche Hysteresiserscheinungen, ebenso wie der Dauerstromversuch, der erkennen läßt, daß es sich bei *NbN* um echte Supraleitfähigkeit handelt. Der magnetische Schwellwert von *NbN* ist, nach der Stromspannungsmethode gemessen, anscheinend sehr groß (z. B. einige 10^3 Gauß), nach Ausweis des empfindlicheren Dauerstromversuches dagegen um mehrere Größenordnungen kleiner. Der hieraus folgende verzögerte Abfall der Sprungkurve erklärt einfach die magnetische „Weichheit" dieser Supraleiter, ohne die Hypothese einer Schwammstruktur zu erfordern.

Von sonstigen Beobachtungen ist noch diejenige hervorzuheben, daß im supraleitenden *NbN* auch nach vorübergehender Erwärmung

über die obere Sprungtemperatur hinaus supraleitende Zentren erhalten bleiben, so daß bei anschließender Wiederabkühlung auf diese Gleichgewichtstemperatur keine neue Unterkühlung zur Vernichtung des Ohmschen Widerstandes nötig ist; es handelt sich hierbei offenbar um ein Analogon („Elektronenkristall" ⇌ „Elektronenflüssigkeit") zur bekannten Persistenz von Kristallkeimen in wenig überhitzten Schmelzen.

Die neuen Möglichkeiten, ohne Benutzung von flüssigem *He* oder festem H_2 alle Erscheinungen der Supraleitung im Hörsaal mit einfachsten Hilfsmitteln zu demonstrieren, werden kurz beschrieben.

NbN, *NbO*, Nb_2O_3, Nb_2O_5, *NbB*, *TaN*, Ta_2N und *TaH* werden bis hinab zu 9,5° abs nicht supraleitend; auch diese Stoffe wurden röntgenographisch auf ihre Kristallstruktur untersucht.

Literaturverzeichnis

1) W. Meißner und H. Franz, Naturwiss. **18**, 418, 1930.
W. Meißner, H. Franz und H. Westerhoff, Ann. d. Phys. **17**, 593, 1933.
2) E. Friederich, Zeitschr. f. Phys. **31**, 813, 1925.
3) K. Clusius, Physik. Zeitschr. **35**, 929, 1934.
4) E. Justi und Reinhart Schulze, Verhdl. d. Dtsch. Physik. Ges. **21**, 29, 1940.
5) K. Becker und F. Ebert, Zeitschr. f. Phys. **31**, 268, 1925.
6) R. Glocker, Materialprüf. m. Röntgenstr., 2. Aufl., Berlin 1936, S. 234.
7) E. Friederich und L. Sittig, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **144**, 169, 1925.
8) J. Kramer, Zeitschr. f. Phys. **111**, 423, 1939.
9) E. Friederich und L. Sittig, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **143**, 293, 1925.
10) E. Justi, Physik. Zeitschr. (im Erscheinen).
11) E. Justi, ETZ., Abb. 8, **62**, 721, 1941.
12) C. J. Gorter und H. Casimir, Physica **1**, 306, 1934.
13) E. Justi, Zeitschr. f. techn. Physik **21**, 315, 1940.
14) A. Goetz, Phys. Rev. **35**, 193, 1930.
15) P. H. van Laer und W. H. Keesom, Comm. Leiden Nr. 254d u. e. Comm. Leiden Suppl. Nr. 50a.
16) K. Onnes, Rep. u. Comm. 4. Internat. Kältekongreß, London 1924, S. 175. Rapp. et Discuss. IV. Conseil Solvay, S. 251, Paris 1927.
17) F. Paschen, Physik. Zeitschr. **6**, 31, 1905.
18) F. Kohlrausch, Praktische Physik, 17. Aufl., Leipzig 1935, S. 601.
19) G. Lippmann, C. R. **168**, 73, 1919.
20) B. Gudden, Ergebn. d. ex. Naturwiss., insbes. § 5 und Zitat 27 und 33b **13**, 323, 1934.
21) W. Gerlach, Metallwirtsch. **9**, 939, 956 und 1003, 1930.

Berlin-Charlottenburg, Kältelaboratorium der PTR.

(Eingegangen 15. September 1941)

Ionisationsmessungen an schnellen Neutronen

Von Karl G. Zimmer

Aus der Genetischen Abteilung des Kaiser-Wilhelm-Instituts, Berlin-Buch[1])

1. Einleitung

Schnelle Neutronen geben beim Durchgang durch wasserstoffhaltige Substanzen erhebliche Energiebeträge an Rückstoßprotonen ab, die ihrerseits eine starke Ionisierung bewirken. Da nach unserer Kenntnis über den Mechanismus der biologischen Wirkung von Röntgen- und Gammastrahlung diese auf der im Gewebe erzeugten Ionisation beruht, ist zu erwarten, daß auch schnelle Neutronen auf dem Umweg über Rückstoßprotonen biologische Wirkungen hervorbringen. Eine quantitative Untersuchung dieser Wirkungen (etwa unter Zugrundelegung der Zahl der im cm³ Gewebe erzeugten Ionenpaare als Maßeinheit) wird noch dadurch besonders nahegelegt, daß wir aus vergleichenden Versuchen mit Röntgen- und Alphastrahlen wissen, daß die biologische Wirkung nicht nur von der Zahl der Ionenpaare, sondern auch von ihrer räumlichen Dichte abhängt. Da die Rückstoßprotonen bezüglich der Dichte der von ihnen erzeugten Ionisation den Alphastrahlen näher stehen als den Röntgenstrahlen, bietet die Bestrahlung mit schnellen Neutronen den von der Strahlenbiologie lange gesuchten Weg, die biologische Wirkung dicht ionisierender Strahlung auch an größeren Objekten zu untersuchen, während wegen der geringen Durchdringungsfähigkeit der Alphateilchen bisher nur kleinste Objekte hierfür in Frage kamen.

Voraussetzung für die erfolgreiche Durchführung solcher Untersuchungen sind eine genügend leistungsfähige Neutronenquelle und ein hinreichend gesichertes Verfahren zur Bestimmung der Dosis. Viel weniger weit als der Bau von Neutronenquellen ist die Entwicklung der Neutronendosimetrie fortgeschritten. Es gibt zwar Verfahren zur Bestimmung der für den Kernphysiker wichtigen Daten wie Zahl und Energie der Neutronen, doch kann man daraus nur schwer die uns interessierende Angabe: Zahl der je cm³ Gewebe erzeugten Ionenpaare gewinnen. Es lag daher nahe, die von der Röntgen- und Radiumdosimetrie bekannte Methode der Messung der Ionisation in Luft mittels einer kleinen Ionisationskammer (mit anschließender Umrechnung auf Ionisation im Gewebe) auf die Dosimetrie schneller Neutronen zu übertragen. Nachdem bei den ersten strahlenbiologischen Versuchen mit Neutronen als Meßgeräte Röntgen-

[1]) Die Durchführung der Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

dosismesser verwendet und ihre Anzeige als, wenn auch unsicheres, Maß für die von den Rückstoßprotonen erzeugte Ionisation benutzt worden waren[1]), hat Verfasser eine für Neutronen geeignete Meßmethode entwickelt und die damit erhaltenen Ergebnisse durch Messungen auf anderem Wege geprüft (Zimmer 1938). Spätere sorgfältige Untersuchung von anderer Seite (Gray und Read 1939) haben völlige Übereinstimmung ergeben. Es erscheint daher lohnend, Grundlagen und experimentelle Prüfung des Verfahrens im folgenden zusammenfassend darzustellen.

2. Grundlagen der Neutronendosimetrie mit kleinen Ionisationskammern

Da angenommen werden konnte, daß der weitaus größte Teil der im biologischen Gewebe durch Neutronen hervorgerufenen Ionisation von Rückstoßprotonen verusacht wird, während die anderen Rückstoßkerne nur einen sehr kleinen Beitrag liefern, wurden bei unseren Versuchen Ionisationskammern mit Wänden aus einem wasserstoffhaltigen Material verwendet und bei den Rechnungen nur die Rückstoßprotonen berücksichtigt. Die Berechtigung dieses Vorgehens wurde später experimentell erwiesen.

Die Grundlagen des Verfahrens erhellen aus folgender Überlegung. Wir betrachten einen kleinen luftgefüllten Hohlraum innerhalb eines homogen mit schnellen Neutronen durchstrahlten Volumenelementes eines wasserstoffhaltigen Materials A. Dann gilt bei Einhaltung bestimmter noch zu erörternder Voraussetzungen die Bragg-Graysche Beziehung (Bragg 1910, Gray 1929, 1936):

$$E_A = J_L W_L \varrho \,. \tag{1}$$

Dabei ist

E_A der Energiebetrag, der in der Zeiteinheit und je Volumeneinheit des Materials A in Energie sekundärer Korpuskularstrahlung (Rückstoßprotonen) umgesetzt wird,

J_L die in der Volumen- und Zeiteinheit im Luftraum erzeugte Zahl von Ionenpaaren,

W_L die Ionisierungsarbeit der Luft,

ϱ das Verhältnis der Bremsvermögen des Materials A und der Luft für die erzeugten sekundären Teilchen.

Man kann auf Grund von (1) bei Kenntnis von ϱ aus der leicht meßbaren Luftionisation J_L die nicht meßbare Ionisation J_A im Material A berechnen[2]). Das Verhältnis der Bremsvermögen kann aus den Zahlen der Moleküle je cm³ und den molekularen Bremsvermögen, letztere additiv aus den atomaren Bremsvermögen berechnet werden. Die Grundlagen für die Festlegung eines „Durchschnittsmoleküls des Stoffes A" liefert die chemische Elementaranalyse.

Es ist:

$$\varrho = \frac{D_A B_A}{M_A} \cdot \frac{M_L}{D_L B_L} \quad \text{und} \quad \frac{J_A}{J_L} = \varrho \frac{W_L}{W_A} \tag{2}$$

wobei

J_L, J_A die Ionisation in Luft und im Material A,
W_L, W_A die durchschnittliche Ionisierungsarbeit,
M_L, M_A die durchschnittlichen Molekulargewichte,
D_L, D_A die Dichten in g · cm⁻³,
B_L, B_A die molekularen Bremsvermögen

dieser Stoffe bedeuten. Das Verhältnis W_L/W_A kann, soweit bekannt, mit hinreichender Näherung gleich 1 gesetzt werden.

Um von der Ionisation J_A im Material A auf die Ionisation J_G im Gewebe umzurechnen, muß man den Wasserstoffgehalt beider berücksichtigen, da gemäß dem Wasserstoffgehalt von der gleichen Neutronenzahl verschiedene Zahlen von Rückstoßprotonen erzeugt werden:

$$\frac{J_G}{J_A} = \frac{\delta_G D_G}{\delta_A D_A} \tag{3}$$

wobei δ den Wasserstoffgehalt der betreffenden Substanz in Gewichtsprozent $\times$ 10⁻², D die Dichte in g · cm⁻³ bedeuten. Aus Gleichung (2) und (3) folgt für die Berechnung der gesuchten Ionisation im Gewebe aus der gemessenen Ionisation in Luft:

$$J_G = J_L \frac{M_L}{D_L B_L} \cdot \frac{B_A}{M_A} \cdot \frac{\delta_G D_G}{\delta_A} \,. \tag{4}$$

Nachdem damit die Grundlagen des Verfahrens dargelegt sind, sei zunächst die Meßanordnung beschrieben, an der diese Grundlagen geprüft wurden.

3. Die Meßanordnung.

Als Neutronenquelle diente eine Anlage, bei der Deuteronen in einem Gasentladungsrohr erzeugt und um maximal 600 kV nachbeschleunigt wurden (Bouwers, Heijn und Kuntke 1937).

1) Auch jetzt noch wird in den Vereinigten Staaten von Amerika die Einheit 1 „n" benutzt (siehe z. B. Aebersold, 1941), die derjenigen Neutronenmenge entspricht, die in der Fingerhutkammer des Victoreen-Röntgendosimeters (mit Meßbereich 100 r) die gleiche Ionisation hervorruft wie 1 r Röntgenstrahlung. Nach Standardmessungen liefert 1 g *Ra* + *Be* in 5 cm Abstand 0,005 „n"/min. Da das Victoreen-Dosimeter in Europa (außer Großbritannien) nicht verwendet wird, kann ein Anschluß an unsere Messungen augenblicklich nicht hergestellt werden.

2) Für den Hinweis auf einige Verbesserungen der Rechnung gegenüber der früheren Fassung bin ich Dr. F. A. Heijn, Eindhoven, zu Dank verpflichtet.

Als Auffänger wurde ausschließlich Lithium benutzt.

Zur Bestimmung der Ionisation wurden kugelförmige Ionsiationskammern aus der wasserstoffhaltigen leitenden Preßmasse „Aerion" (Zimmer 1936) verwendet. Eine solche Kammer besteht in der zuerst von Sievert (1932) angegebenen Form aus einer Hohlkugel aus leitendem Material, in der hochisoliert eine Vollkugel aus dem gleichen Material konzentrisch angeordnet ist. Zwischen beiden befindet sich ein Luftspalt (Fig. 1). Außerdem ist eine verschraubbare Öffnung vorgesehen, durch die mittels einer geeigneten Sonde eine Ladung auf die Innenkugel gebracht werden kann. Wird eine solche Kammer einer Strahlung ausgesetzt, die durch Sekundärteilchen die Luft in dem Spalt zwischen

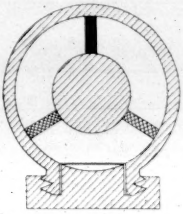

Fig. 1. Schnitt durch eine kugelförmige Kondensatorionisationskammer[3]). In der hohlen Außenkugel aus der leitenden Preßmasse Aerion ist durch vier Bernsteinstückchen eine Innenkugel aus dem gleichen Material konzentrisch und hochisoliert angebracht. Zur Aufbringung einer Ladung auf die Innenkugel und Messung derselben ist eine Öffnung vorgesehen, die durch einen Schraubstopfen so verschlossen werden kann, daß der Luftraum eine Kugelschale bildet (Sievert 1932, Zimmer 1936).

den Elektroden ionisiert, so tritt ein Ladungsverlust ein, der nach Beendigung der Bestrahlung gemessen werden kann. Die von uns verwendeten Kammern hatten einen äußeren Durchmesser von 15 mm, eine Wandstärke von 1 mm und einen Luftspalt von 2 mm, entsprachen also dem von Sievert mit (1–2,0)15 bezeichneten Typ. Die Einrichtung zur Aufladung und Messung der Kammern glich unter Verwendung eines Zweifadenelektrometers der von Sievert (1932) beschriebenen.

Zwecks Prüfung, bei welcher Feldstärke für die durch Rückstoßprotonen erzeugte Ionisation Sättigung in den Kammern herrscht, wurden jeweils 2 Serien von 5 Kammern auf verschieden hohe Spannung aufgeladen und in einem Kasten aus 6 mm starkem Bleiblech zum Schutze gegen Streuröntgenstrahlung in etwa 10 cm Abstand

[3]) Hersteller: Physikalisch-technische Werkstätten, Freiburg i. Br., Ludendorffstr. 80.

Tabelle I

Prüfung der Sättigung in (1–2,0)15 Aerion-Kondensatorkammern bei Neutronenbestrahlung

Bei der Messung durchlaufener Feldstärkebereich $V \cdot cm^{-1}$	Spannungsabfall am Elektrometer V/Dosiseinheit
1780–1195	43.0
1245– 563	43.4
1245– 940	43.2
620– 315	43.2

vom Auffänger mit Neutronen bestrahlt. Tabelle I gibt in der ersten Spalte den Feldstärkebereich, der bei der Messung durchlaufen wurde, in der zweiten den am Elektrometer gemessenen Spannungsabfall wieder. Man kann daraus entnehmen, daß bis herab zu 315 V/cm jedenfalls kein ernstes Sättigungsdefizit vorliegt. In weiteren Versuchen konnte gezeigt werden, daß die in einem 6 mm starken Bleikasten gemessene Ionisation mit dem Quadrat der Entfernung vom Auffänger abnimmt. Absorptionsmessungen hinter großen Bleidicken (8 cm) ergaben Übereinstimmung mit den von Dunning, Pegram, Fink und Mitchell (1935) angegebenen Absorptionsdaten für schnelle Neutronen und beweisen, daß die Ionisation von Neutronen bzw. den von ihnen erzeugten Rückstoßkernen, nicht aber von Röntgen- oder Gammastrahlung herrührt.

4. Anwendbarkeit der Bragg-Grayschen Beziehung

Es ist im 2. Abschnitt schon erwähnt worden, daß die unserer Meßmethode zugrundeliegende Bragg-Graysche Beziehung (1) nur gilt, wenn bestimmte Voraussetzungen eingehalten werden. Diese sind:

1. Die Sekundärteilchen dürfen beim Durchqueren des Luftraumes nur wenig Energie verlieren.
2. Das Verhältnis der Bremsvermögen von Kammerwand und Luft für die Sekundärteilchen muß von der Geschwindigkeit derselben unabhängig sein.

Die Erfüllung der Bedingungen ist unmittelbar nicht leicht prüfbar. Eine mittelbare Prüfungsmethode bildet die Untersuchung der Druckabhängigkeit der gemessenen Ionisation. Da bei Gültigkeit der Gleichung (1) die Ionisation im Luftraum proportional mit dem Luftdruck abnehmen muß, kann man bei Feststellung einer Proportionalität zwischen Ionisation und Luftdruck schließen, daß auch beim höchsten geprüften Druck kein Fehler gemacht wird. Wir untersuchten daher die

Druckabhängigkeit der Ionisation in unseren Kammern. Je zwei Serien von vier gleichen Kammern wurden bei Atmosphärendruck und bei erniedrigtem Druck gleichzeitig mit schnellen Neutronen bestrahlt. Die in Fig. 2 dargestellten

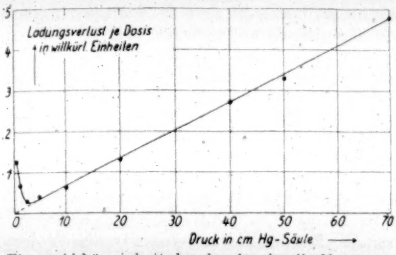

Fig. 2. Abhängigkeit der durch schnelle Neutronen in Aerionkammern (Typ (1–2) 15) erzeugten Ionisation vom Luftdruck (Zimmer 1938).

Ergebnisse zeigen eine gute Druckproportionalität bis herab zu einem Luftdruck von 50 mm *Hg*-Säule. Das bei noch niedrigeren Drucken beobachtete Wiederansteigen ist durch Stoßionisation zu erklären und ohne Bedeutung für die vorliegende Fragestellung. Man kann daher schließen, daß der Luftspalt von 2 mm klein genug ist, um die Rückstoßprotonen bei seiner Durchquerung nur einen unwesentlichen Bruchteil ihrer Energie verlieren zu lassen.

Über die Abhängigkeit der Größe ϱ von der Protonengeschwindigkeit kann man aus Tabelle II (nach Angaben von Livingston und

Tabelle II

Abhängigkeit des relativen Bremsvermögens verschiedener Stoffe von der Geschwindigkeit der Protonen, bezogen auf $^1/_2$ Luftmolekül = 1

Energie der Protonen MeV	Relatives Bremsvermögen		
	$^1/_2\,H_2$	C	$C_8H_{4\cdot4}$
0,52	0,26	0,94	8,66
1,17	0,224	0,932	8,44
2,09	0,209	0,921	8,29
3,26	0,200	0,914	8,19
4,70	0,194	0,908	8,11
8,36	0,186	0,899	8,00
13,06	0,181	0,892	7,93

Bethe 1937) entnehmen, daß das relative Bremsvermögen gegenüber Luft einer Substanz $C_8H_{4\cdot4}$, der das Kammermaterial Aerion nahezu entspricht, für Protonen innerhalb des Geschwindigkeitsbereiches von 0,52–13,06 MeV nur um etwa 9 Proz. abnimmt. Inwieweit die Änderung von ϱ sich störend auswirkt, ist schwer zu übersehen. Man kann jedoch annehmen, daß der von langsamen Sekundärteilchen gelieferte Beitrag zur Ionisation gering ist.

Ein weiterer Weg zur Prüfung der Zuverlässigkeit der ionometrischen Methode besteht im Vergleich von daraus berechenbaren Daten mit den Ergebnissen anderer Meßverfahren. Für Gammastrahlung hat Gray (1937) aus seinen ionometrischen Messungen die von der Strahlenquelle emittierte Energie berechnet und beste Übereinstimmung mit kalorimetrischen Messungen anderer Autoren gefunden. Im Falle der Neutronenstrahlung liegt es nahe, aus der Ionisation mittels Gleichung (1) und (2) über den Stoßwirkungsquerschnitt des Wasserstoffs im Kammermaterial und die Energieverteilung der Neutronen (Bonner und Brubaker 1935) die Zahl derselben zu berechnen und mit der auf anderem Wege (z. B. mittels Aktivierung eines Indikators) gemessenen Neutronenzahl zu vergleichen.

Der Vergleich erfolgte durch mehrfach abwechselnde Bestimmung der Neutronenzahl mittels *Ag*-Indikators und der Ionisation in Aerionkammern bei möglichst konstanten Betriebsbedingungen der Neutronenapparatur. Zur Messung mit dem *Ag*-Indikator wurde der Auffänger der Neutronenröhre mit einem „unendlich" ausgedehnten, d. i. so großen Paraffinblock umgeben, daß eine Vergrößerung keinen Einfluß mehr hatte, in 4 cm Abstand vom Auffänger ein Silberblech aktiviert und mittels eines β-Zählrohres die Stoßzahl der 2,4 min-Aktivität bestimmt. Nachherige Aktivierung und Messung desselben Bleches in der gleichen Anordnung mit einem Präparat von 100 mg $Ra + Be$ diente als Eichung. Die unter der Annahme, daß 1 mg $Ra + Be$ 2×10^4 Neutronen je sec aussendet (Bakker 1937), aus den Stoßzahlen und die aus den Ionisationsmessungen berechneten Neutronenzahlen sind in Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III

Vergleich zwischen der mit *Ag*-Indikator und der ionometrisch bestimmten Zahl der von einer Quelle ausgesandten Neutronen

Versuch Nr.	Neutronenzahl	
	Ag-Indikator	Ionisationskammer
1	$1{,}0 \times 10^9$	—
2	—	$1{,}0 \times 10^9$
3	$1{,}1 \times 10^9$	—
4	—	$1{,}3 \times 10^9$
5	$1{,}7 \times 10^9$	—
6	—	$1{,}4 \times 10^9$
7	—	$1{,}4 \times 10^9$
8	$1{,}1 \times 10^9$	—
Mittel	$1{,}2 \times 10^9$	$1{,}3 \times 10^9$

Der guten Übereinstimmung möchten wir wegen der Unsicherheit des Vergleichsverfahrens nur soweit Gewicht beilegen, als gezeigt ist, daß die von der Ionisationsmessung gelieferten Werte die richtige Größenordnung ergeben.

Die Berechtigung der unseren Rechnungen vorangestellten Vereinfachung, nur Rückstoßprotonen zu berücksichtigen, die anderen Rückstoßkerne aber zu vernachlässigen, geht aus

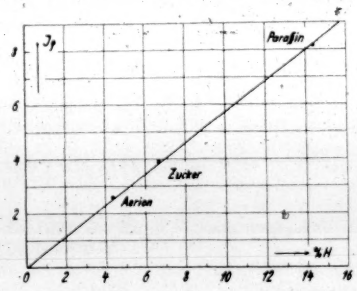

Fig. 3. Abhängigkeit der durch schnelle Neutronen in kleinen luftgefüllten Ionisationskammern erzeugten Ionisation vom Wasserstoffgehalt des Wandmaterials. Abszisse: Wasserstoffgehalt des Wandmaterials in Prozent. Ordinate: Produkt aus Ionisationsstrom J und Verhältnis ϱ des Bremsvermögens von Wandmaterial und Luft für Protonen (Gray und Read 1939).

Versuchen mit Kammern aus Materialien verschiedenen Wasserstoffgehalts hervor (Gray und Read 1939). Fig. 3 zeigt, daß die durch Neutronen in Kammern aus Aerion ($C_6H_{4,4}O_{1,5}$), Zuckerguß (CH_2O) und Paraffin (CH_2) hervorgerufene Ionisation (multipliziert mit dem Bremsvermögen des Wandmaterials für Protonen) linear mit dem Wasserstoffgehalt des Kammermaterials zunimmt.

5. Bestimmung der Ionisation im Gewebe

Nachdem in den vorhergehenden Abschnitten die Grundlagen einer Dosimetrie der schnellen Neutronen mittels kleiner Ionisationskammern dargelegt und die Anwendbarkeit der benutzten Beziehungen auf unsere Meßanordnung geprüft worden sind, kann die Bestimmung der im Gewebe hervorgerufenen Ionisation aus der in der Kammer gemessenen Luftionisation nach Gleichung (4) erfolgen. Der Faktor, um den sich die Ionisation im Gewebe J_G und in Luft J_L unterscheiden, ist von dem der Berechnung zugrundegelegten Wasserstoffgehalt und der Dichte des Gewebes, sowie in geringerem Maße von der mittleren Energie der verwendeten Neutronen abhängig (wegen der Veränderung des Bremsvermögens B_A des Kammermaterials mit der Protonenenergie). Für Wasser, das bei derartigen Rechnungen oft als „gewebeähnliche" Substanz gewählt wird, und für $Li + D$-Neutronen ergibt sich das Verhältnis zwischen der gesuchten Ionisation im „Gewebe" und der in der Aerionkammer gemessenen zu $J_G/J_L = 2{,}31 \times 10^3$. Für die ebenfalls oft verwendete Ersatzsubstanz $H_2OC_{0,2}$ mit der Dichte $1\ g \cdot cm^{-3}$, und für die langsameren $D + D$-Neutronen erhält man nach der gleichen Methode $J_G/J_L = 2{,}08 \times 10^3$.

Eine weitgehende Sicherung erhielten die Messungen und Rechnungen des Verfassers durch Versuche von Gray und Read (1939), bei denen ebenfalls Kondensatorionisationskammern aus Aerion verwendet wurden, die aber nicht Luft, sondern ein Gemisch von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Azetylen enthielten, das der atomaren Zusammensetzung des Kammermaterials entsprach. Dadurch wird das Verhältnis der Bremsvermögen von Wand und Gas gleich 1 und unabhängig von der Protonengeschwindigkeit. Mit dieser, sowie mit einigen anderen Anordnungen durchgeführte Versuche lieferten ebenfalls Werte für das Verhältnis zwischen der gesuchten Ionisation im „Gewebe" und der in der Aerionkammer gemessenen, wobei sich für die Ersatzsubstanz $H_2OC_{0,2}$ und $D + D$-Neutronen $J_G/J_L = 2{,}1 \times 10^3$ ergab. Dieser Wert steht mit dem von uns für die gleichen Bedingungen bestimmten Wert $J_G/J_L = 2{,}08 \times 10^3$ in bester Übereinstimmung.

Die Messung der von schnellen Neutronen im biologischen Gewebe erzeugten Ionisation mittels kleiner luftgefüllter Ionisationskammern aus wasserstoffhaltigem Material ist danach mit einer auch für schwierige biophysikalische Fragestellungen ausreichenden Genauigkeit möglich. Die Meßtechnik bietet keine besonderen Schwierigkeiten, da die zur Neutronendosimetrie benutzten Kondensatorionisationskammern aus Aerion für Röntgen- und Gammastrahlmessungen bereits vielfach Verwendung finden und ebenso wie geeignete Auflade- und Meßeinrichtungen fertig bezogen werden können.

Zusammenfassung

Ein Verfahren zur Messung der von schnellen Neutronen in wasserstoffhaltigen Substanzen (z. B. biologischem Gewebe) erzeugten Ionisation mittels kleiner luftgefüllter Ionisationskammern aus der wasserstoffhaltigen leitenden Preßmasse Aerion wurde entwickelt und geprüft.

Literatur

Aebersold, P. C., Physical measurements concerning the biological action of neutrons. Bull. Am. Phys. Soc. **11**, 7, 1936.
– Distribution of ionization produced in the human body by different methods of irradiation. Journ. appl. Physics **12**, 335, 1941.
– Protection from neutron rays and other products of nuclear transformation. Journ. appl. Physics **12**, 345, 1941.
Bakker, C. J., On the number of neutrons emitted by a radium beryllium source. Physica **4**, 723, 1937.
Bethe, H. A., Nuclear Physics, B. Nuclear Dynamics, Theoretical. Rev. of Mod. Physics **9**, 69, 1937.
Bonner, T. W., und W. M. Brubaker, Disintegration of lithium by deuterons. Phys. Rev. **48**, 742, 1935.
Bouwers, A., F. A. Heyn und A. Kuntke, A neutron generator. Physica **4**, 153, 1937.
Bragg, W. H., The consequences of the corpuscular hypothesis of the γ- and X-rays, and the range of β-rays. Phil. Mag. **20**, 384, 1910.
Dunning, J. R., G. B. Pegram, G. A. Fink und D. P. Mitchell, Interaction of neutrons with matter. Phys. Rev. **48**, 265, 1935.
Failla, G., An ionization chamber for neutron measurements in biological experiments. Phys. Rev. **50**, 1098, 1936.
Goldstein, L., und A. Rogozinsky, Sur l'emploi d'une chambre d'ionisation à diélectrique liquide pour l'étude des neutrons. C. r. Acad. Sci. **206**, 835, 1938.
Gray, L. H., The absorption of penetrating radiation. Proc. Roy. Soc. (A) **122**, 647, 1929.
– An ionization method for the absolute measurement of γ-ray energy. Proc. Roy. Soc. (A) **156**, 578, 1936.
– The rate of emission of γ-ray energy by Radium B and Radium C and by Thorium B and Thorium C. Proc. Roy. Soc. (A) **159**, 263, 1937.
– Radiation Dosimetry. Brit. Journ. Radiol. **10**, 600 und 721, 1937.
Gray, L. H., und J. Read, Measurement of neutron dose in biological experiments. Nature **144**, 439, 1939.
Livingston, M. S., und H. A. Bethe, Nuclear Physics, C. Nuclear Dynamics, Experimental. Rev. of Mod. Physics **9**, 245, 1937.
Sievert, R. M., Eine Methode zur Messung von Röntgen-, Radium- und Ultrastrahlung. Acta Radiol. (Stockholm), Suppl., 1932.
White, T. N., Determination of energy absorbed per gram of tissue. Journ. appl. Physics **12**, 334, 1941.
Zimmer, K. G., Radiumdosimetrie, Verfahren und bisherige Ergebnisse. Leipzig 1936.
– Dosimetrische und strahlenbiologische Versuche mit schnellen Neutronen. Strahlenther. **63**, 517, 1938, und **68**, 74, 1940.
– Aussichten der praktischen Verwendung der Bestrahlung mit schnellen Neutronen. Fortschr. Röntgenstr. **58**, Kongreßheft, 1938.

Berlin, im September 1941.

(Eingegangen 8. September 1941)

Die Dispersion und Absorption des Schalles in Wolken

von Kl. Oswatitsch

Bei genügend niedrigen Schallfrequenzen kann Wasserdampf an Wolken oder Nebeltropfen in merklichen Mengen kondensieren und verdampfen. Dies führt zu Dispersions- und Absorptionserscheinungen. Während das Dispersionsgebiet bei Wolken stets unterhalb des menschlichen Hörbarkeitsbereiches liegt, erstreckt sich das Absorptionsgebiet bei wasserreichen Wolken, welche aus kleinen Tropfen bestehen, bis in das Gebiet der tiefen hörbaren Töne. Dies ist mitbestimmend für die bekannte starke Absorption des Donners.

Einleitung

Wir wollen in dieser Arbeit untersuchen, inwieweit das Kondensieren oder Verdampfen in der Luft suspendierter Tropfen Einfluß auf die Schallausbreitung haben kann. Dabei wollen wir uns auf solche Tropfengrößen beschränken, wie sie in natürlichen Nebeln anzutreffen sind.

Mache (1) hat über die Geschwindigkeit der Bildung von künstlichem Nebel Versuche gemacht, indem er feuchtigkeitsgesättigte Luft, welche reichlich mit Kondensationskernen versehen war, in eine Glaskugel einschloß und dort periodischen Dichteänderungen aussetzte. Es zeigte sich, daß die Nebelbildung bis zu einer Frequenz von 33 Hertz, es war die höchste Frequenz, welche sich mit der verwendeten Apparatur erreichen ließ, mit den Dichteänderungen vollkommen Schritt hielt. Es wird sich zeigen, daß sich unsere Theorie aber hier nicht anwenden läßt. Erstens muß man bei diesen Versuchen mit ganz erheblichen Dampfdruck- und Dampfdichteänderungen rechnen, und man kann daher die bei den Schallwellen übliche Voraussetzung nicht machen, daß das Verhältnis von Änderung und Mittelwert irgendwelcher Zustandsgrößen klein ist. Zweitens dürften bei diesem künstlichen Nebel die Tropfen einer Voraussetzung nicht genügen, die wir im Verlauf unserer Arbeit über die Tropfengröße machen werden. Trotzdem wollten wir diese Versuche hier kurz erwähnen, weil sie einerseits die einzigen uns bekanntgewordenen Experimente auf diesem Gebiete darstellen und wir andererseits den Unterschied zu dem von uns behandelten Problem aufzeigen wollten.

Der Kondensation von Tropfen kommt eine ganz bestimmte Geschwindigkeit zu. Betrachten wir einen Schallstrahl, welcher eine Wasserwolke durchquert, so können wir zwei Extremfälle unterscheiden:

1. Die Frequenz ist so niedrig, daß die Kondensationsgeschwindigkeit der Tropfen bei der vorhandenen Tropfenzahl ausreicht, in jedem Augenblick den Sättigungszustand aufrechtzuerhalten oder
2. die Frequenz ist so hoch, daß praktisch jede Kondensation ausfällt, die Dampfmenge, welche die Tropfen in der zur Verfügung stehenden Zeit aufnehmen oder abgeben können, ist zu klein, um ein wesentliches Abweichen von der trocken-adiabatischen Zustandsänderung zu bewirken.

Im ersten Falle ist der Zusammenhang von Luftdruck und Luftdichte durch die sog. „feuchte Adiabate" gegeben, wir wollen die dazugehörige Schallgeschwindigkeit mit w_0 bezeichnen, im zweiten Falle ist die Schallgeschwindigkeit dieselbe wie beim Fehlen der Tropfen, wir nennen die dazugehörige Fortpflanzungsgeschwindigkeit w_∞, wobei die Indizes den Zusammenhang der Schallgeschwindigkeit mit der Frequenz andeuten sollen.

Innerhalb dieser beiden Extremfälle muß es einen Frequenzbereich des Schalles geben, welcher freilich auch außerhalb des menschlichen Hörbarkeitsbereiches liegen kann, in welchem wir starke Abhängigkeit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von der Frequenz, also Dispersion, annehmen müssen. Wir müssen daher auch erwarten, daß Wolken in einem gewissen Frequenzbereich Schallabsorption verursachen.

Dies können wir noch auf andere Weise leicht einsehen. Denken wir uns Luft, in der sich Tropfen im Sättigungsgleichgewicht befinden, sehr rasch komprimiert und dann im Zustand konstanter Dichte gehalten, so wird das Verdampfen der Tropfen mit der Kompression nicht Schritt halten können, das Verdampfen wird der Dichteänderung nachhinken, und es wird auch dann noch Wasser verdampfen, wenn die Luft bereits im Zustand konstanter Dichte gehalten wird. Das heißt aber, die Temperatur T und hiermit auch der Druck p werden von ihrem Höchstwert absinken, während die Dichte ϱ gleichbleibt. Übertragen wir nun unser Gedankenexperiment auf eine harmonische Schwingung, so heißt das, daß der Druck bereits seinen Höchstwert überschritten hat, wenn die Dichte diesen gerade erreicht. Die Druckwelle eilt also im Gebiet der Dispersion der Dichtewelle voraus und wenn wir die Zustandsänderungen eines Volumelementes Luft in ein pv-Diagramm einzeichnen, so bekommen wir etwa folgendes: Der Index o bezeichnet hierbei den Zustand der Luft beim Fehlen von Schallwellen. Mit v bezeichnen wir üblicherweise das spezifische Volumen. Das Druckmaximum wird stets vor dem Dichtemaximum, d. h. vor dem Minimum des spezifischen Volumens, erreicht. Beim Durchlaufen einer ganzen Schwingung wird

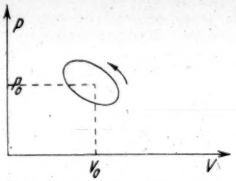

Fig. 1. Zustandsfolge eines Gasteilchens im Dispersionsgebiet.

also an jedem Teilchen Arbeit geleistet. Von der Energie, welche während einer gewissen Zeit in einen Raumteil durch die Schallwellen hereingetragen wird, muß ein Teil zum Aufrechterhalten der Schwingungen verwendet werden und nur der Rest kann in Form von Schallenergie aus dem Raumteil wieder heraustreten. Wenn also die Druckwelle der Dichtewelle vorauseilt, wie das bei feuchtigkeitsgesättigter Luft in einem gewissen Frequenzbereich der Fall sein muß, tritt stets Absorption ein.

Man weiß heute über die Kondensationsgeschwindigkeit von Tropfen in weitgehendem Maße Bescheid (2). Bei den in der Theorie der Schallausbreitung möglichen Linearisierungen ist man auch imstande, das Problem mathematisch zu bewältigen. Wir wollen dabei alle anderen Einflüsse auf die Schallausbreitung, wie innere Reibung, Trägheit der Tropfen usw., unberücksichtigt lassen.

2. Ableitung der Dispersions- und Absorptionsformeln

Wir nehmen eine in der x-Richtung wandernde ebene Welle an und setzen dabei in üblicher Weise voraus, daß die relative Dichteänderung σ — also das Verhältnis von Dichteänderung zur mittleren Dichte — und folglich auch die relative Druckänderung π und die relative Temperaturänderung τ klein gegen 1 sind. Wir begnügen uns mit der Genauigkeit, welche durch die linearen Glieder in den Veränderlichen σ, π und τ gegeben ist. Es läßt sich leicht zeigen, daß man unter dieser Voraussetzung stets anstatt der totalen Ableitung nach der Zeit $\frac{d}{dt}$ die partielle Ableitung $\frac{\partial}{\partial t}$ setzen kann, d. h. es macht für die erforderte Genauigkeit keinen Unterschied, ob man die

Änderung der Zustandsgrößen eines Massenteilchens oder eines ortsfesten Punktes betrachtet. Ist u die Geschwindigkeit eines Massenteilchens in der x-Richtung und setzen wir

$$p = p_0(1+\pi);\quad \varrho = \varrho_0(1+\sigma);\quad T = T_0(1+\tau)$$

in die Eulersche Gleichung und in die Kontinuitätsbedingung ein, so erhalten wir

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{p_0}{\varrho_0}\frac{\partial \pi}{\partial x},$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = -\frac{\partial u}{\partial x}.$$

Wir wollen ferner die Luft als ideales Gas ansehen, dann ist

$$\sigma = \pi - \tau.$$

Durch Elimination von u aus den ersten beiden Gleichungen und Einsetzen von σ aus der letzten Gleichung erhalten wir dann folgenden Zusammenhang von π und τ

$$\frac{\partial^2 \pi}{\partial t^2} - \frac{p_0}{\varrho_0}\frac{\partial^2 \pi}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \tau}{\partial t^2}. \tag{I}$$

Es ist nun noch ein zweiter funktioneller Zusammenhang von π und τ nötig, um zu einer Gleichung für die Schallgeschwindigkeit zu kommen. Wählt man z. B. für diesen Zusammenhang die trockene Adiabate, so kommt man in bekannter Weise auf die gewöhnliche Schallgeschwindigkeitsformel.

Im allgemeinen unterläßt man bei diesen Rechnungen die Einführung der Temperaturveränderlichkeit τ und erhält dadurch eine einfachere Gleichung für (I). Wir entscheiden uns aber deshalb für die beiden Veränderlichen π und τ, weil wir dann im folgenden einfacher rechnen können.

Um zu einer zweiten Beziehung von Druck und Temperatur kommen zu können, müssen wir zunächst die Kondensationsgeschwindigkeit eines Nebels bestimmter Zusammensetzung kennenlernen. Ist diese bekannt, so kann man mit Hilfe des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik den gewünschten Zusammenhang von π und τ herstellen und unter Zuziehung von Gleichung (I) das Problem lösen.

Wir stellen uns den Nebel insofern idealisiert vor, daß wir lauter Tropfen von gleichem Radius ξ annehmen. n Tropfen soll es im cm^3 geben. Die Wasserdampfmenge, welche während einer Schwingungsperiode aus allen Tropfen verdampft und wieder kondensiert, ist sicher so gering, daß wir ohne weiteres annehmen können, die Tropfenzahl pro Masseneinheit Luft bliebe konstant.

$$\frac{n}{\varrho} = \frac{n_0}{\varrho_0}. \tag{1}$$

Wir wollen nun die Kondensationsgeschwindigkeit eines einzelnen Tropfens ableiten. Dieser habe die Masse M_ξ und die Temperatur T_ξ. Die unmittelbar an den Tropfenrand angrenzende Luft habe die Temperatur T_r und den Dampfdruck p_{2r}. In weiter Entfernung vom Tropfen sei die Temperatur T_∞ und der Dampfdruck $p_{2\infty}$. (Im folgenden beziehen sich die Größen ohne Index immer auf feuchte Luft, die Größen mit dem Index 2 auf den Wasserdampf und mit dem Index 3 auf das Wasser. Größen mit dem Index 1 beziehen sich in meinen Arbeiten über Kondensation in Luft stets auf den wasserdampffreien Luftanteil. Diese Größen kommen aber hier nicht zur Anwendung.) Temperatur, Dampfdruck usw. seien zeitabhängig. Der Wärmetransport wird zum überwiegenden Teil durch die Luftmoleküle besorgt, da sie mengenmäßig mindestens das Dreißigfache der Dampfmoleküle ausmachen. Es ist daher anzunehmen, daß die Tropfentemperatur T_ξ mit der Temperatur der unmittelbar anschließenden Luft T_r übereinstimmt, wenn die Tropfenradien genügend groß gegenüber der mittleren freien Weglänge der Moleküle sind. Die Berechtigung dieser Annahme soll am Ende der Arbeit nachgewiesen werden und wir nehmen daher folgende Gleichung vorweg:

$$T_r = T_\xi. \tag{2}$$

Ferner setzen wir voraus, daß die Temperatur- und Dampfdruckverteilung in der Tropfenumgebung dieselbe ist wie im stationären Zustand. Der Beweis für die Berechtigung, quasistationär rechnen zu dürfen, wird ebenfalls am Schluß der Arbeit nachgeholt. Wenn wir in der Tropfenumgebung stationäre Verteilungen annehmen können, so dürfen wir das um so mehr im Tropfeninneren tun, da wir hier eine größere Temperaturleitfähigkeit und kleinere Abstände vorfinden. Wir können also im Inneren des Tropfens die Temperatur als abhängig von der Zeit t aber unabhängig vom Ort ansetzen.

$$T_\xi = T_\xi(t).$$

Die Massenzunahme eines Tropfens ist durch den Massenstrom in Richtung auf den Tropfen gegeben. Dabei haben wir vor allem zwei Gebiete zu unterscheiden [siehe (2) S. 195]. Das eine ist die den Tropfen umgebende Luft. Hier ist der Massenstrom nichts

anderes als ein Diffusionsstrom. Das andere ist eine ganz dünne Schicht an der Tropfenoberfläche. Der Massenstrom ist hier gleich der Masse der an der Tropfenoberfläche festgehaltenen, von außen kommenden Moleküle vermindert um die Masse der aus den Tropfen austretenden Moleküle.

Betrachten wir zunächst die Verhältnisse an der Wasseroberfläche. Im thermodynamischen Gleichgewicht muß die Anzahl der kondensierenden und verdampfenden Moleküle gleich sein. Nach der kinetischen Gastheorie ist die auf die Flächeneinheit in der Zeiteinheit auftreffende Masse bei einem Gas konstanter Dichte, wenn wir mit $\bar{c}$ die mittlere Geschwindigkeit der Dampfmoleküle bezeichnen und Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung annehmen, gleich

$$\frac{\varrho \bar{c}}{4} = \sqrt{\frac{m}{2\pi R T}}\, p \,^{1)}. \qquad (3)$$

R ist die absolute Gaskonstante und m das Molekulargewicht.

Wir nehmen nun an, daß von allen auf die Tropfenoberfläche auftreffenden Wasserdampfmolekülen α Moleküle kondensieren und bezeichnen α als Kondensationskoeffizient. Wasser von der Temperatur T_ξ muß also eine Wassermasse

$$\alpha \sqrt{\frac{m_2}{2\pi R T_\xi}}\, p_{2\xi}$$

in der Zeiteinheit pro Flächeneinheit verdampfen. $p_{2\xi}$ ist dabei der zur Temperatur T gehörige Sättigungsdruck.

Ist nun in der umgebenden Luft ein Konzentrationsgefälle vorhanden, so ist die Anzahl der auftretenden Dampfmoleküle nicht durch Gleichung (3) gegeben, sondern durch folgende Gleichung, wenn wir mit D die Diffusionskonstante bezeichnen.

$$\sqrt{\frac{m_2}{2\pi R T}}\, p_2 + \frac{1}{2} D \frac{m_2}{RT} \frac{\partial p_2}{\partial y}.$$

Dabei hat y die zum Massenstrom entgegengesetzte Richtung. Diese Gleichung wird übrigens sofort verständlich, wenn man bedenkt, daß der Molekülstrom in der Richtung y

$$\sqrt{\frac{m_2}{2\pi R T}}\, p_2 - \frac{1}{2} D \frac{m_2}{RT} \frac{\partial p_2}{\partial y}$$

vermindert um den Molekülstrom in entgegengesetzter Richtung gerade den Diffusionsstrom geben muß. Bei den gewöhnlichen Diffusionsproblemen hat man es mit einem Gas konstanter Temperatur zu tun. Bei einem solchen ist es völlig gleichgültig, ob man in den Gleichungen das Gefälle der Dichte oder des Partialdruckes des diffundierenden Gases ansetzt. In unserem Fall haben wir es mit einem Dichtegefälle zu tun, welches mit einem Temperaturgefälle verbunden ist. Ackermann (6) hat gezeigt, daß es in diesem Falle auf den Gradienten des Partialdruckes ankommt. Dies ist insofern nicht überraschend, weil man die Frage, wie sich die Partialdrucke in einem Gasgemisch, das ein Temperaturgefälle hat, verhalten, wohl sicher damit beantworten wird, daß sich überall gleiche Partialdrucke und nicht gleiche Dampfdichten einstellen werden. Die Einführung von Konzentration oder Partialdruck in die Diffusionsgleichung bringt im übrigen erst dann einen erheblichen Unterschied, wenn die Temperaturunterschiede im Gas von der Größenordnung seiner absoluten Temperatur sind.

Die auf der Tropfenoberfläche in der Zeiteinheit pro Flächeneinheit kondensierende Dampfmenge ist also gleich

$$\alpha \left| \sqrt{\frac{m_2}{2\pi R T_\xi}} (p_{2r} - p_{2\xi}) + \frac{1}{2} D \frac{m_2}{R T_\xi} \left(\frac{\partial p_2}{\partial y} \right)_r \right|.$$

y ist dabei die radiale Koordinate. Dieser Massenstrom muß aber auch gleich sein dem Diffusionsstrom in Richtung auf die Tropfenoberfläche $D \frac{m_2}{RT_r} \left(\frac{\partial p_2}{\partial y} \right)_r$ und folglich erhalten wir die Gleichung

$$D \frac{m_2}{R T_\xi} \left(\frac{\partial p_2}{\partial y} \right)_r = \frac{\alpha}{1 - \frac{\alpha}{2}} \sqrt{\frac{m_2}{2\pi R T_\xi}} (p_{2r} - p_{2\xi}).$$

Unter der Annahme quasistationärer Verhältnisse in der Tropfenumgebung können wir aber für den Dampfdruckgradienten schreiben

$$\left(\frac{\partial p_2}{\partial y} \right)_r = \frac{p_{2\infty} - p_{2r}}{\xi}.$$

Das gibt uns folgende Verhältnisse der Druckdifferenzen

$$\frac{p_{2\infty} - p_{2\xi}}{p_{2\infty} - p_{2r}} = 1 + \frac{1 - \frac{\alpha}{2}}{\alpha} \frac{D}{\xi} \sqrt{2\pi \frac{m_2}{RT_\xi}}.$$

Es ist hier von untergeordneter Bedeutung, welche Temperatur in den Gleichungen eingesetzt wird. Wir wollen daher anstatt der Tropfentemperatur T_ξ einfach irgendeine möglichst geeignete Temperatur T, welche zwischen T_ξ und T_∞ liegt, nehmen — zu große Genauigkeit in der Temperaturauswahl entspricht z. B. nicht den geringen Kenntnissen, die wir über den Kondensationskoeffizienten α haben. — Führen wir ferner noch folgende Bezeichnungsweise ein

$$\xi_k = \frac{1 - \frac{\alpha}{2}}{\alpha} D \sqrt{2\pi \frac{m_2}{RT}}, \qquad (4)$$

1) π ist hier die Ludolphsche Zahl.

so erhalten wir für die Massenzunahme eines Tropfens in der Zeiteinheit die Gleichung

$$\frac{dM_\xi}{dt} = \frac{4\pi\xi D}{\frac{R}{m_2}T}(p_{2\infty} - p_{2r}) = \frac{4\pi\xi D}{\frac{R}{m_2}T} \cdot \frac{p_{2\infty} - p_{2\xi}}{1 + \frac{\xi_k}{\xi}}. \quad (5)$$

ξ_k können wir als Radius eines Tropfens von charakteristischer Größe deuten. Das Wachstum eines Tropfens, für welchen $\xi \gg \xi_k$ ist, geht genau so vor sich, als wenn an der Tropfenoberfläche kein Drucksprung vorhanden wäre. Seine Massenzunahme ist lediglich durch die Diffusionsgleichung bestimmt.

Der Kondensationskoeffizient ist bei Wasser nach den bisherigen Messungen sehr klein [siehe (2) S. 197 und (3)]. Setzen wir hier $\alpha = 0{,}03$, so bekommen wir für normale meteorologische Verhältnisse in unseren Breiten etwa

$$\xi_k = 0{,}5 \cdot 10^{-3}\,\text{cm}.$$

Für Tropfen, deren Radius $\xi \ll 0{,}5 \cdot 10^{-3}$ cm, ist die Massenzunahme in der Zeiteinheit nach Formel (5) proportional zum Quadrat des Radius.

Durch Gleichung (5) ist aber die Frage nach dem Tropfenwachstum noch nicht vollständig beantwortet. Nach Einsetzen der Tropfenmasse $M_\xi = \frac{4\pi}{4}\xi^3\varrho_3$ erhalten wir allerdings den Tropfenradius als Funktion der Zeit, haben aber als zweite Unbekannte noch $p_{2\xi}$ in der Gleichung. Wir benötigen also noch eine zweite Gleichung, und diese ist uns durch den Wärmestrom gegeben. Die frei werdende Kondensationswärme muß ja in irgendeiner Weise abgeleitet werden, da sich der Tropfen sonst allein schon durch die Erwärmung dem Sättigungszustand nähern würde. Wir müssen also die Kondensationswärme, welche in der Zeiteinheit frei wird, gleichsetzen der Erhöhung der inneren Energie des Tropfens in der Zeiteinheit, vermehrt um den nach außen führenden Wärmestrom. r sei die Verdampfungswärme des Wassers, c_3 seine spezifische Wärme und k das Wärmeleitvermögen der Luft. Dann lautet die Gleichung wieder unter Annahme quasistationärer Temperaturverteilung:

$$r\frac{dM_\xi}{dt} = M_\xi c_3 \frac{dT_\xi}{dt} + 4\pi\xi k(T_\xi - T_\infty). \quad (6)$$

Da ja $p_{2\xi}$ der Sättigungsdruck von T_ξ ist, bedeutet die Einführung dieser Temperatur kein Hinzukommen einer neuen Unbekannten. Gleichung (5) und (6) geben also ein vollständiges Bild des Wachsens eines Tropfens in Luft, wenn Dampfdruck und Temperatur in weiter Entfernung von diesem gegeben sind.

Die Verhältnisse sind nun aber nicht so, daß ein Tropfen in einer Atmosphäre schwebt, deren Zustandsgrößen in weiter Entfernung vom Tropfen konstant gehalten werden, vielmehr werden die Zustandsgrößen der Luft gerade durch das Verdampfen oder Kondensieren der Tropfen wieder geändert.

Die Dampfmasse erreicht nur in seltenen Fällen 3 Proz. der gesamten Luftmasse. Nehmen wir nun an, diese Dampfmasse würde abgekühlt, etwa indem sie zum Aufsteigen von der Erdoberfläche gezwungen würde, und der größte Teil fiele in Form von Wasserwolken aus. Durch das Kondensieren würde die Dampfmasse ihr Volumen etwa auf den tausendsten Teil verringern, d. h. das Wasser einer auf diese Weise gebildeten Wolke würde im Höchstfalle einige $^1/_{100000}$ des gesamten Luftvolumens einnehmen. Messungen zeigen aber, daß diese Grenze schon reichlich hoch gegriffen ist. Es kann also die Umgebung der Tropfen, in welcher die Temperatur wesentlich von der mittleren Lufttemperatur abweicht, höchstens einige $^1/_{10000}$ des gesamten Luftvolumens ausmachen, und wir können daher mit sehr großer Genauigkeit die Temperatur in weiter Entfernung der Tropfen T_∞ und die mittlere Lufttemperatur, welche wir einfach T bezeichnen wollen, gleichsetzen. Das gleiche gilt natürlich auch für den Dampfdruck p_2.

Wir werden sehen, daß das für die Schalldispersion interessierende Gebiet bei den tieferen hörbaren Tönen liegt, deren Wellenlängen also nach Metern gemessen werden. Wir können daher das Mittel über ein Volumenelement bilden, das eine sehr große Zahl von Tropfen enthält, trotzdem aber der Wellenlänge gegenüber klein ist. Bezeichnen wir die über so ein Element gemittelte Dichte mit ϱ und messen wir Wärmemengen in Arbeitseinheiten, so können wir den ersten Hauptsatz folgendermaßen schreiben:

$$\left.\begin{aligned} 4\pi\xi k(T_\xi - T)\frac{n_0}{\varrho_0} &= c_v\frac{dT}{dt} - \frac{p}{\varrho^2}\frac{d\varrho}{dt} \\ &= c_p\frac{dT}{dt} - (c_p - c_v)\frac{T}{p}\frac{dp}{dt}. \end{aligned}\right| \quad (7)$$

(c_p und c_v sind die spezifischen Wärmen der Luft bei konstantem Druck und konstantem Volumen.)

Die Wärmemenge, welche von den in der Masseneinheit befindlichen $\frac{n_0}{\varrho_0}$ Tropfen in der Zeiteinheit abgeführt wird, muß gleich sein der Erhöhung der mittleren inneren Energie der Luft in der Zeiteinheit vermehrt um die in der Zeiteinheit nach außen geleistete Arbeit.

Wir führen nun für das Verhältnis von Dampfmenge und Luftmenge in einem Volumteil folgende Bezeichnungsweise ein:

$$\frac{\varrho_2}{\varrho} = \frac{m_2}{m}\frac{p_2}{p} = g_2. \quad (8)$$

Die Änderung des Verhältnisses von Dampfmenge und Luftmenge ist nichts anderes als die negative Änderung des Verhältnisses von Wassermenge und Luftmenge. Das gibt

$$dg_\xi = -\,d\left(\frac{M_\xi n}{\varrho}\right) = -\frac{n_0}{\varrho_0}\,dM_\xi . \qquad (9)$$

Folglich können wir die Änderung des Verhältnisses von Dampfdruck und Luftdruck auf die Änderung bereits früher in den Gleichungen vorkommender Größen zurückführen. Im schallwellenfreien Zustand ist dieses Verhältnis gegeben, da wir ja Sättigung der Luft in diesem Zustand voraussetzen.

Wir haben demnach 5 unabhängige Gleichungen (5), (6), (7), (8) und (9) mit den 6 Unbekannten ξ (oder M_ξ), p_2, $p_{2\xi}$ (oder T_ξ), p, T und g_2. Mit Hilfe dieser Gleichungen muß es daher, abgesehen von mathematischen Schwierigkeiten, möglich sein, einen funktionellen Zusammenhang des Druckes p und der Temperatur T zu erhalten.

Wir machen nun weiter von der Linearisierung Gebrauch und schreiben analog zu den früheren Gleichungen

$$p_2 = p_{20}\,(1+\pi_2);\quad p_{2\xi} = p_{2\xi}\,(1+\pi_{2\xi});\quad T = T_\xi\,(1+\tau_\xi),$$

wobei wir wieder die Voraussetzung machen

$$\pi_2 \ll 1\,;\ \pi_{2\xi} \ll 1\,;\ \tau_\xi \ll 1 .$$

Es ist zu erwähnen, daß wohl die letzte, nicht aber die ersten beiden Ungleichungen aus unseren Voraussetzungen über die Kleinheit von τ und π folgen.

Wir können zunächst die Größen M_ξ und g_2 aus den Gleichungen eliminieren und erhalten

$$\frac{\frac{r}{k}\frac{D}{T_0}\frac{\varrho_{20}}{\xi_k}}{1+\frac{\xi_k}{\xi}}(\pi_2-\pi_{2\xi}) = \frac{\xi^2\varrho_3 c_3}{3k}\frac{\partial\tau_\xi}{\partial t} + (\tau_\xi+\tau). \qquad (6a)$$

$$4\pi\xi k n_0 \frac{T_0}{p_0}(\tau_\xi-\tau) = \frac{\varkappa}{\varkappa-1}\frac{\partial\tau}{\partial t} - \frac{\partial\pi}{\partial t}. \qquad (7a)$$

$$\frac{4\pi\xi D n_0}{1+\frac{\xi_k}{\xi}}(\pi_2-\pi_{2\xi}) = \frac{\partial\pi}{\partial t} - \frac{\partial\pi_2}{\partial t}. \qquad (8a)$$

Das sind drei Gleichungen mit den Unbekannten π_2, $\pi_{2\xi}(\tau_\xi)$, π und τ. Dafür können wir besser schreiben

$$\lambda_f\left(\frac{\partial\pi}{\partial t} - \frac{\partial\pi_2}{\partial t}\right) - g_{30}\frac{c_3}{c_p}\frac{\partial\tau_\xi}{\partial t} = \frac{\partial\tau}{\partial t} - \frac{\varkappa-1}{\varkappa}\frac{\partial\pi}{\partial t}. \qquad (6b)$$

$$\omega^*\frac{1}{\lambda_D}(\tau_\xi-\tau) = \frac{\partial\tau}{\partial t} - \frac{\varkappa-1}{\varkappa}\frac{\partial\pi}{\partial t}. \qquad (7b)$$

$$\omega^*(\pi_2-\pi_{2\xi}) = \frac{\partial\pi}{\partial t} - \frac{\partial\pi_2}{\partial t}. \qquad (8b)$$

Wir haben dabei folgende Abkürzungen eingeführt. g_{30} ist das Verhältnis von Wassermenge zur Luftmenge im schallfreien Zustand. Ferner ist

$$\omega^* = \frac{4\pi D n_0 \xi}{1+\frac{\xi_k}{\xi}}. \qquad (10)$$

ω^* hat die Dimension einer Frequenz, deren Bedeutung wir noch später kennenlernen werden.

$$\lambda_f = \frac{r}{c_p T_0}\,g_{20}\,; \qquad \lambda_D = \frac{c_p\varrho_0}{k}\frac{D}{1+\frac{\xi_k}{\xi}}. \qquad (11)$$

Von diesen beiden dimensionslosen Größen hängt die erste vor allem von der absoluten Feuchtigkeit ab. Für die zweite ist das Auftreten der Diffusionskonstante charakteristisch. Die Indizes sollen an den Zusammenhang erinnern.

Aus dem letzten Gleichungssystem können wir nun π_2 eliminieren. Außerdem schreiben wir

$$\frac{\partial\pi_{2\xi}}{\partial t} = \frac{T_0}{p_{20}}\left(\frac{dp_2}{dT}\right)_0\frac{\partial\tau_\xi}{\partial t} = \frac{\lambda_s}{\lambda_f}\frac{\partial\tau_\xi}{\partial t}, \qquad (11a)$$

wobei $\left(\frac{dp_2}{dT}\right)_0$ die Änderung des Sättigungsdruckes mit der Temperatur im schallfreien Zustand bedeutet. Diese Ableitung ist in erster Linie für die neue Dimensionslose λ_s[2]) kennzeichnend.

Jetzt läßt sich auch $\pi_{2\xi}$ und τ_ξ aus den Gleichungen entfernen. Man erhält nach kurzer Rechnung folgenden Zusammenhang von π und τ:

$$\left.\begin{aligned}&\omega^{*2}\frac{1}{\lambda_D}\left(\frac{\partial\tau}{\partial t} - \frac{\varkappa-1}{\varkappa}\frac{\partial\pi}{\partial t} - \lambda_f\frac{\partial\pi}{\partial t} + \lambda_s\frac{\partial\tau}{\partial t} + g_{30}\frac{c_3}{c_p}\frac{\partial\tau}{\partial t}\right) + \omega^*\left(\lambda_s + \frac{1}{\lambda_D} + g_{30}\frac{c_3}{c_p}\right)\left(\frac{\partial^2\tau}{\partial t^2} - \frac{\varkappa-1}{\varkappa}\frac{\partial^2\pi}{\partial t^2}\right)\\ &+ g_{30}\frac{c_3}{c_p}\omega^*\frac{1}{\lambda_D}\frac{\partial^2\tau}{\partial t^2} + g_{30}\frac{c_3}{c_p}\left(\frac{\partial^3\tau}{\partial t^3} - \frac{\varkappa-1}{\varkappa}\frac{\partial^3\pi}{\partial t^3}\right) = 0.\end{aligned}\right\} \qquad (12)$$

2) s soll auf den Sättigungsdruck hindeuten.

Über den Wertebereich der beiden Dimensionslosen λ_f und λ_s sollen folgende Bilder Aufschluß geben, in denen die Dimensionslosen in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen sind. Als Parameter sind dabei die Drucke von $p = 760$ mm Hg und $p = 500$ mm Hg gewählt. Die punktierten Kurven stellen die entsprechenden Werte für Eiswolken dar.

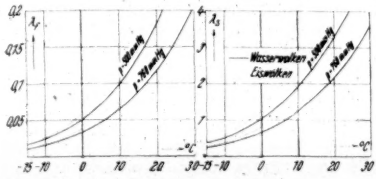

Fig. 2. λ_f und λ_s in Abhängigkeit von Temperatur und Druck.

λ_D ist im Temperaturbereich, welcher uns interessiert von den Zustandsgrößen nahezu unabhängig. Wir erhalten folgende Abhängigkeit von der Tropfengröße

ξ	λ_D
$0{,}50 \cdot 10^{-3}$ cm	0,56
$1{,}00 \cdot 10^{-3}$ cm	0,75
$5{,}00 \cdot 10^{-3}$ cm	1,02

In der Gleichung (12) sind die unterstrichenen Glieder die Hauptglieder. Die nicht unterstrichenen Glieder sind physikalisch dadurch zu erklären, daß beim Erwärmungs- oder Abkühlungsvorgang nicht nur die innere Energie der Luft, sondern auch diejenige des vorhandenen Wassers geändert wird. Dementsprechend enthalten diese Glieder stets den Ausdruck $g_{30}\frac{c_3}{c_p}$. Dies ist das Verhältnis der Wärmekapazität von Luft und Wasser in einem Volumteil. Zu jedem der nichtunterstrichenen Ausdrücke läßt sich in der Gleichung ein zweiter Ausdruck finden, welcher mindestens 2omal so groß ist, und da wir durch die Annahme, daß alle Wassertropfen gleich groß sind, die Verhältnisse ohnehin weitgehend idealisiert haben, hat es keinen Sinn, die Rechnung mit diesen unbedeutenden Gliedern zu belasten. Die nichtunterstrichenen Glieder werden also im folgenden fortgelassen.

Unrichtig wäre es, das Glied, welches die Änderung der inneren Energie eines Tropfens in Gleichung (6) angibt, $M_\xi c_3 \frac{dT_\xi}{dt}$, fortzulassen. Das hätte zur Folge, daß die beiden letzten Glieder der Gleichung (12) fortfielen. Diese können aber bei entsprechend hohen Frequenzen überhaupt die größten Glieder der Gleichung sein.

Bei Berücksichtigung der unterstrichenen Glieder erhalten wir nun folgendes Gleichungssystem

$$\frac{\partial^2\tau}{\partial t^2} = \frac{\partial^2\pi}{\partial t^2} - \frac{p_0}{\varrho_0}\frac{\partial^2\pi}{\partial x^2} \tag{I}$$

$$\left.\begin{aligned} &\omega^{*2}(1+\lambda_s)\frac{\partial\tau}{\partial t} + \omega^*(1+\lambda_s\lambda_D)\frac{\partial^2\tau}{\partial t^2} + g_{30}\frac{c_3}{c_p}\lambda_D\frac{\partial^3\tau}{\partial t^3} = \omega^{*2}\left(\frac{\varkappa-1}{\varkappa}+\lambda_f\right)\frac{\partial\pi}{\partial t}\\ &+\omega^*(1+\lambda_s\lambda_D)\frac{\varkappa-1}{\varkappa}\frac{\partial^2\pi}{\partial t^2} + g_{30}\frac{c_3}{c_p}\lambda_D\frac{\varkappa-1}{\varkappa}\frac{\partial^3\pi}{\partial t^3}. \end{aligned}\right\} \tag{II}$$

Der unteren Gleichung können wir sofort entnehmen, daß der Zusammenhang von Druck und Temperatur für genügend kleine Feuchtigkeiten $\lambda_f \ll 1$ und $\lambda_s \ll 1$, wie zu erwarten, durch die trockene Adiabate gegeben ist.

Wir führen nun in das Gleichungssystem periodische Funktionen ein, indem wir setzen

$$\tau = \tau_0 e^{i\omega\left(\frac{x}{w}-t\right)}; \quad \pi = \pi_0 e^{i\omega\left(\frac{x}{w}-t\right)}. \tag{13}$$

Dabei ist ω die sogenannte Kreisfrequenz und w eine komplexe Größe, die wir folgendermaßen schreiben wollen

$$\frac{1}{w} = \frac{1}{w'} + i\frac{1}{w''}. \tag{14}$$

w' ist also die Phasengeschwindigkeit der Schallwelle und $\alpha = 2\frac{\omega}{w''}$ die Absorptionskonstante der Schallenergie. Wir wollen stets nur den Realteil der Gleichung (13) verwenden. Diese stellt einen in der x-Richtung fortwandernden harmonischen Wellenzug dar.

Durch Einsetzen der Gleichungen (13) in das System (I), (II) erhalten wir zwei in τ_0 und π_0 homogene lineare Gleichungen, deren Determinante verschwinden muß, wenn das Gleichungssystem eine Lösung haben soll. Diese Bedingung gibt uns folgende Lösung für die Größe w:

$$\frac{w^2}{\varkappa\frac{p_0}{\varrho_0}} = \frac{1+\lambda_s - i\frac{\omega}{\omega^*}(1+\lambda_D\lambda_s) - \frac{\omega^2}{\omega^{*2}}g_{30}\frac{c_3}{c_p}\lambda_D}{1+\varkappa(\lambda_s-\lambda_f) - i\frac{\omega}{\omega^*}(1+\lambda_D\lambda_s) - \frac{\omega^2}{\omega^{*2}}g_{30}\frac{c_3}{c_p}\lambda_D}. \tag{15}$$

Wir entnehmen dieser Gleichung zunächst die beiden Extremfälle: Für sehr hohe Frequenzen ist der rechte Ausdruck, wie erwartet, gleich 1. Die Schallgeschwindigkeit gehorcht hier demselben Gesetz wie in trockener Luft

$$w_\infty^2 = \varkappa \frac{p_0}{\varrho_0}.$$

Für sehr niedere Frequenzen erhalten wir

$$w_0^2 = w_\infty^2 \frac{1+\lambda_s}{1+\varkappa(\lambda_s-\lambda_f)} = w_\infty^2 \frac{1+\dfrac{r}{c_p p_{20}}\left(\dfrac{dp_2}{dT}\right)_0 g_{20}}{1+\varkappa\dfrac{r}{c_p p_{20}}\left(\dfrac{dp_2}{dT}\right)_0 g_{20} - \varkappa\dfrac{r}{c_p T_0} g_{20}}.$$

In beiden Extremfällen wird der Ausdruck (15) reell. Es ist also $w_0' = w_0$ und $w_\infty' = w_\infty$.

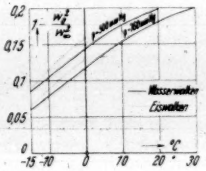

Fig. 3. Die Schallgeschwindigkeit für sehr niedrige Frequenzen w_0 in Abhängigkeit von Temperatur und Druck.

Das Resultat für w_0^2 hätten wir auch auf kürzerem Wege erhalten können, wenn wir als Zusammenhang von Druck und Temperatur einfach die feuchte Adiabate eingeführt hätten. Bei sehr kleiner absoluter Feuchtigkeit, für welche $g_{20} \ll \frac{1}{100}$ ist, d. h. also bei sehr niedrigen Temperaturen, ist stets $w_0^2 = w_\infty^2$. In Fig. 3 sind die Werte von $1 - \dfrac{w_0}{w_\infty^2}$ als Funktion der Temperatur aufgetragen, als Kurvenparameter sind wieder die beiden Druckwerte $p = 760$ mm Hg und $p = 500$ mm Hg gewählt. Dieser Figur ist also zu entnehmen, daß die Tropfenkondensation bei den meteorologischen Verhältnissen unseres Klimas eine Änderung der Schallgeschwindigkeit von etwa 10 Proz. verursachen kann.

Wir wollen nun im Ausdruck (15) Real- und Imaginärteil trennen. Um eine möglichst einfache Form zu erhalten, wollen wir noch einmal neue Veränderliche einführen, indem wir schreiben:

$$\omega' = \frac{1+\varkappa(\lambda_s-\lambda_f)}{1+\lambda_D\lambda_s}\,\omega^* = \frac{1+\dfrac{r}{c_p T_0} g_{20}\left[\dfrac{T_0}{p_{20}}\left(\dfrac{dp_2}{dT}\right)_0 - 1\right]}{1+\dfrac{rD}{k\left(1+\dfrac{\xi_k}{\xi}\right)}\dfrac{\varrho_{20}}{p_{20}}\left(\dfrac{dp_2}{dT}\right)_0}\,\frac{4\pi D\xi n_0}{1+\dfrac{\xi_k}{\xi}} \tag{15'}$$

$$\frac{g_{30}'}{g_{30}} = \frac{1+\varkappa(\lambda_s-\lambda_f)}{(1+\lambda_D\lambda_s)^2}\,\frac{c_3}{c_p}\,\lambda_D = \frac{1+\varkappa\dfrac{r}{c_p T_0} g_{20}\left[\dfrac{T_0}{p_{20}}\left(\dfrac{dp_2}{dT}\right)_0 - 1\right]}{\left[1+\dfrac{rD}{k\left(1+\dfrac{\xi_k}{\xi}\right)}\dfrac{\varrho_{20}}{p_{20}}\left(\dfrac{dp_2}{dT}\right)_0\right]^2}\,\frac{c_3\varrho_0}{k}\,\frac{D}{1+\dfrac{\xi_k}{\xi}}. \tag{15'a}$$

Es ist zu berücksichtigen, daß die Einführung dieser neuen Konstanten nur auf die Multiplikation mit einem Faktor von der Größenordnung der Einheit herauskommt. Die Größen ω^* und ω' sowie g_{30} und g_{30}' sind also sehr nahe verwandte physikalische Konstanten. Wir erhalten:

$$\frac{w^2}{w_\infty^2} = 1 - \frac{\left(1-\dfrac{w_0^2}{w_\infty^2}\right)\left(1-\dfrac{\omega^2}{\omega'^2}g_{30}'\right)}{\left(1-\dfrac{\omega^2}{\omega'^2}g_{30}'\right)^2+\dfrac{\omega^2}{\omega'^2}} - i\,\frac{\left(1-\dfrac{w_0^2}{w_\infty^2}\right)\dfrac{\omega}{\omega'}}{\left(1-\dfrac{\omega^2}{\omega'^2}g_{30}'\right)^2+\dfrac{\omega^2}{\omega'^2}}. \tag{15a}$$

Es ist nicht schwer, folgendes zu zeigen. Ist der Realteil R dieser Gleichung groß gegenüber dem Imaginärteil J, wovon sich der Leser in unserem Fall leicht überzeugen kann und vernachlässigen wir Größen J^2 gegen R^2, so kann man schreiben

$$w'^2 = R; \quad w''^2 = \frac{4R^3}{J^2}.$$

Wir erhalten für die Phasengeschwindigkeit der Schallwelle w' eine Gleichung, der wir folgende Gestalt geben:

$$1 - \frac{w'^2}{w_\infty^2} = \frac{\left(1 - \frac{w_0^2}{w_\infty^2}\right)\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega'^2} g'_{30}\right)}{\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega'^2} g'_{30}\right)^2 + \frac{\omega^2}{\omega'^2}}. \tag{16}$$

Für die Absorptionskonstante α erhalten wir

$$\alpha = 2\frac{\omega'}{w''} = \frac{\omega'}{w'} \frac{\left(1 - \frac{w_0^2}{w_\infty^2}\right)\frac{\omega^2}{\omega'^2}}{\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega'^2} g'_{30}\right)^2 - \left(1 - \frac{w_0^2}{w_\infty^2}\right)\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega'^2} g'_{30}\right) + \frac{\omega^2}{\omega'^2}}. \tag{17}$$

(16) und (17) sind die Gleichungen, deren Ableitung der Zweck dieser Arbeit war. In den Fig. 4 und 5 sind die dimensionslosen Größen

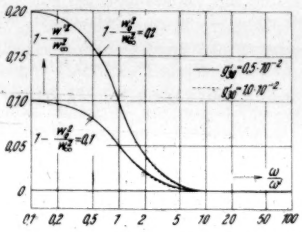

Fig. 4. Die Schallgeschwindigkeit w' in Abhängigkeit von der dimensionslosen Kreisfrequenz $\frac{\omega}{\omega'}$.

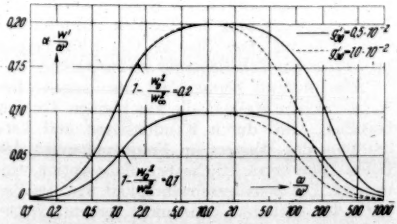

Fig. 5. Die dimensionslose Absorptionskonstante $\alpha \cdot \frac{w'}{\omega'}$ in Abhängigkeit von $\frac{\omega}{\omega'}$.

$1 - \frac{w'^2}{w_\infty^2}$ und $\alpha \frac{w'}{\omega'}$ als Funktion von $\frac{\omega}{\omega'}$ aufgetragen. Als Kurvenparameter wurden die verschiedenen Paarungen von

$$1 - \frac{w_0^2}{w_\infty^2} = 0{,}10\ ;\ 0{,}20$$

und

$$g'_{30} = 0{,}50 \cdot 10^{-2}\ ;\ 1{,}0 \cdot 10^{-2}$$

gewählt.

Die größten Abweichungen von der gewöhnlichen Schallgeschwindigkeit w_∞^2 finden wir naturgemäß bei den niederen Frequenzen. Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von der Frequenz besteht im Bereich von $0{,}1\,0\,\omega'$ bis $10\omega'$. Während beim letzten Wert bereits $w'^2 = w_\infty^2$ zu setzen ist, erreicht die Absorptionskonstante hier gerade ihr Maximum.

Wir wollen an zwei Beispielen einen besseren Einblick in die Verhältnisse gewinnen. Nehmen wir eine Temperatur von 10° C bei einem Luftdruck von $p_0 = 600$ mm Hg, die Luftdichte ist dann $\varrho_0 = 10^{-3}\,\frac{g}{cm^3}$. Diese Zustandsgrößen entsprechen etwa den atmosphärischen Verhältnissen in einer Höhe von 2000 m über dem Meeresspiegel. In der Luft mögen sich Wolken von ziemlich starkem Wassergehalt befinden. Wir nehmen $n_0 = 1000$ Tropfen im cm³ vom Radius $\xi = 10^{-3}$ cm an. Solche Verhältnisse können bei rasch entstehenden Wolken durchaus vorkommen. Aus diesen Daten errechnet sich ein Wassergehalt von

$$\varrho_0 g_{30} = \frac{4\pi}{3}\xi^3 \varrho_3 n_0 = 4{,}2 \cdot 10^{-6}\,\frac{g}{cm^3} \quad \text{oder:}$$

$$g_{30} = 4{,}2 \cdot 10^{-3}\ ; \qquad \omega^* = 2{,}4\,\mathrm{sec}^{-1}.$$

(Für die Diffusionskonstante D ist hierbei die Formel $D = 0{,}209\left(\frac{T}{273}\right)^{1{,}86}\frac{760}{p}$ verwendet.)

Der Fig. 2 und der danebenstehenden Tabelle entnehmen wir die λ-Werte

$$\lambda_f = 0{,}086;\ \lambda_a = 1{,}70;\ \lambda_D = 0{,}75$$

und ferner der Fig. 3

$$1 - \frac{w_0^2}{w^2} = 0{,}17\,.$$

Das gibt somit

$$g'_{30} = 0{,}82 \cdot 10^{-2}\ ; \qquad \omega' = 3{,}4\,\mathrm{sec}^{-1}.$$

Damit wir ein wesentliches Abweichen von der Schallgeschwindigkeit w_∞ erhalten, ist es notwendig, daß $\omega < 10\,\omega' = 3{,}4\ \mathrm{sec}^{-1}$ ist. Die Frequenz muß niedriger sein als 5,4 Hertz. Diese Erscheinung macht sich also nur in einem Frequenzbereich bemerkbar, der weit unter den tiefsten für den Menschen hörbaren Tönen liegt. Im übrigen sieht man, daß die Größe von g'_{30} für Überlegungen über die Schallgeschwindigkeit eine ganz untergeordnete Rolle spielt.

Wenden wir uns nun der Absorption zu und betrachten wir die Verhältnisse bei einer Frequenz von $\frac{\omega}{\omega'} = 100$, das entspricht einem Ton von 54 Hertz. Wir können der Fig. 5 den Wert $\alpha \frac{w'}{\omega'} = 0{,}10$ entnehmen und erhalten nach Einsetzen von w' und ω'

$$\alpha = 1{,}0 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{cm}^{-1} = 1{,}0\ \mathrm{km}^{-1}.$$

Diese Absorptionskonstante ist also von erheblicher Bedeutung. Die Schallenergie einer ebenen Welle mit einer Frequenz von 54 Hertz wird unter den angenommenen meteorologischen Verhältnissen durch das Kondensieren und Verdampfen von Wassertropfen auf der Strecke von 1 km auf den e-ten Teil herabgedrückt.

Wir sehen, daß sich das Maximum der Absorptionskonstanten und seine Umgebung auf einen ziemlich großen Frequenzbereich erstrecken. Ausschlaggebend für eine möglichst starke Absorption ist neben dem Wert von $1 - \frac{w_0^2}{w_\infty^2}$ vor allem der Wert von ω'. Das bedeutet aber, daß vor allem der Wert von ω^*, d. h. das Produkt $n_0 \xi$ möglichst groß sein soll. Bei gleichen Wassermengen und gleichen meteorologischen Verhältnissen wird dann am meisten von der Schallenergie absorbiert, wenn eine große Anzahl kleiner Tropfen vorhanden ist. Der Effekt spielt vor allem im Frequenzbereich der tiefen hörbaren Töne und darüber hinaus im Bereich der nicht mehr hörbaren Töne eine große Rolle.

Vergleichen wir mit der hier bearbeiteten Erscheinung die Schallabsorption, welche dadurch zustande kommt, daß die Tropfen den raschen Geschwindigkeitsänderungen in einer Schallwelle nicht mehr zu folgen vermögen. Diese Dämpfung durch Trägheit der Tropfen wurde von O. Brandt, H. Freund und E. Hiedemann berechnet (4). In unserer Schreibweise erhalten wir folgende Formel, wenn wir die Absorptionskonstante in diesem Falle mit α' bezeichnen,

$$\alpha' = \frac{\frac{2\varrho_0 \xi^2 \omega}{9\mu}}{1 + \left(\frac{2\varrho\xi^2}{9\mu}\right)^2} \frac{\omega g_3}{w'}. \qquad (18)$$

μ ist der Koeffizient der inneren Reibung. Unser Beispiel gibt den Wert

$$\alpha' = 2{,}0\ \mathrm{km}^{-1}.$$

Wir haben die Verhältnisse also gerade so gewählt, daß wir uns in einem Gebiet befinden, in dem die Absorptionskonstanten α und α' von gleicher Größenordnung sind. Es zeigt sich, daß für höhere Frequenzen und größere Teilchen die Schallabsorption durch Trägheit der Tropfen, für niedrigere Frequenzen und kleinere Teilchen die Schallabsorption durch Kondensation bei weitem überwiegt.

Um letzteres zu zeigen, wollen wir unser Beispiel noch so abändern, daß wir bei derselben Temperatur und demselben Druck wie im vorigen Beispiel einen Tropfenradius von $\xi = 0{,}50 \cdot 10^{-3}$ cm und eine Tropfenzahl von $n_0 = 5{,}10^3\ \mathrm{cm}^{-3}$ annehmen und die Verhältnisse bei einer Kreisfrequenz von $\omega = 150\ \mathrm{sec}^{-1}$ betrachten. Wir erhalten

$$g_{30} = 2{,}6 \cdot 10^{-3}; \quad \omega^* = 4{,}5\ \mathrm{sec}^{-1},$$

ferner $\lambda_f = 0{,}086$; $\lambda_s = 1{,}70$; $\lambda_D = 0{,}56$ und $1 - \frac{w_0^2}{w_\infty^2} = 0{,}17$, also

$$g'_{30} = 0{,}52 \cdot 10^{-2}; \quad \omega' = 7{,}5\ \mathrm{sec}^{-1}.$$

Mit Hilfe von Fig. 5 und Formel (18) finden wir schließlich

$$\alpha = 3{,}7\ \mathrm{km}^{-1}; \quad \alpha' = 0{,}17\ \mathrm{km}^{-1}.$$

Die Absorption durch Kondensation überwiegt hier sehr stark. Durch den Kondensations- und Verdampfungsprozeß der Tropfen würde in diesem Falle auf einer Strecke von 1 km bereits 97,5 Proz. der Schallenergie verlorengehen.

Abschließend können wir also sagen: Bei wasserreichen Wolken, die aus kleinen Tropfen bestehen, wird durch Kondensieren und Verdampfen des Wassers im Frequenzbereich der tiefen Töne beträchtliche Schallabsorption verursacht. Die Schallgeschwindigkeit wird im Bereich der hörbaren Töne nicht wesentlich geändert. Entsprechendes gilt auch für Eiswolken.

Der Kondensationseffekt liefert also einen wesentlichen Beitrag und ist für den Bereich niedriger Frequenzen vielleicht sogar der Hauptgrund der starken Schallabsorption des Donners. Diese Erscheinung läßt sich zum mindesten durch den besprochenen Effekt allein schon erklären.

3. Anhang

Wir haben unsere Darstellung noch in zwei Punkten zu vervollständigen.

Zunächst ist die Frage zu beantworten, inwieweit es berechtigt ist, die Tropfentemperatur

an der Wasseroberfläche T_ξ und die Temperatur in der unmittelbar angrenzenden Luftschicht T_r gleichzusetzen. Wir wollen zu diesem Zweck den Temperatursprung an der Oberfläche eines kondensierenden Wassertropfens berechnen. Dabei können wir uns auf den Fall beschränken, daß sich der Tropfen in einer Atmosphäre von bestimmten konstant gehaltenen Übersättigungsverhältnissen befindet, weil noch gezeigt werden wird, daß wir bei der Diffusions- und Wärmeleitungsgleichung die Dampfdruck- und Temperaturverteilung in der Tropfenumgebung als quasistationär ansehen können.

Der Wärmetransport wird in überwiegendem Maße durch die Luftmoleküle bewerkstelligt. Dabei ist anzunehmen, daß die Moleküle, welche von der Wasseroberfläche reflektiert werden, im Mittel eine der Temperatur T_ξ entsprechende kinetische Energie haben. Die aus der Luft auf die Wasseroberfläche zufliegenden Moleküle haben im Mittel eine der Temperatur T_r der unmittelbaren Luftumgebung des Tropfens entsprechende kinetische Energie. Es ist nun wohl so, daß die aus der Luft auf das Wasser zufliegenden Moleküle aus verschiedenen Luftschichten stammen und daher wäre bei einem starken Temperaturgefälle dieser Umstand zu berücksichtigen. Für eine Abschätzung, um die es sich hier aber handelt, können wir uns diese Arbeit sicher ersparen. Für das vereinfachte Bild, welches wir uns gemacht haben, haben wir ganz analoge Verhältnisse wie beim Wärmetransport, der in stark verdünnten Gasen zwischen zwei Gefäßwänden vor sich geht. Aus Überlegungen über den Energietransport läßt sich leicht folgende Formel ableiten (5). Der Wärmestrom pro Flächeneinheit ist

$$\frac{3}{8}\varrho\frac{R}{m}\sqrt{\frac{3RT}{m}}(T_\xi - T_r).$$

Es ist hier offenbar ziemlich gleichgültig, welche der vorkommenden Temperaturen man unter der Wurzel einsetzt.

Dieser Wärmestrom muß nun aber mit dem Wärmestrom in der umgebenden Luft übereinstimmen, den wir unter der Annahme stationärer Temperaturverteilung leicht berechnen können als

$$-k\left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)_\xi = \frac{k(T_r - T_\infty)}{\xi}.$$

Durch Gleichsetzen der beiden Ausdrücke erhalten wir

$$\frac{T_\xi - T_r}{T_r - T_\infty} = \frac{8k}{3\varrho\frac{R}{m}\sqrt{\frac{3RT}{m}}}\frac{1}{\xi} = \frac{4\cdot 10^{-5}\,\text{cm}}{\xi}.$$

Der Ausdruck im Zähler des letzten Bruches ist bis auf einen Faktor, der von der Atomzahl des Gasmoleküls abhängt, die mittlere freie Weglänge des Luftmoleküls. Wir entnehmen also dieser Gleichung, daß die Annahme $T_\xi = T_r$ falsch wird, wenn sich der Tropfenradius der mittleren Weglänge der Luftmoleküle nähert. Bei Tropfenradien $\xi = 0{,}5\cdot 10^{-3}$ cm, wie wir sie im zweiten Beispiel angenommen haben, beträgt der Temperatursprung also bereits etwa 10 Proz. des gesamten Temperaturgefälles in der Tropfenumgebung. Dementsprechend ist auch die Genauigkeit unseres Resultats einzuschätzen. Wenn wir Wert auf quantitative Aussagen bei unserer Theorie legen wollen, so müssen wir voraussetzen

$$\xi \gg 4\cdot 10^{-5}\,\text{cm}. \qquad (19)$$

Ist diese Gleichung nicht erfüllt, so muß das Wachstumsgesetz der Tropfen noch entsprechend korrigiert werden. Die Bedingung (19) ist bei Fragen der Meteorologie im allgemeinen genügend genau erfüllt. Nicht erfüllt ist diese Bedingung aber in der Regel bei künstlichem Nebel.

Es bleibt also noch übrig zu zeigen, inwieweit man berechtigt ist, die Tropfenkondensation als quasistationär anzusehen. Wir wollen uns dabei darauf beschränken, zu beweisen, daß es berechtigt ist, den Wärmeleitungs- und Diffusionsvorgang in der Luft als quasistationär zu betrachten. Die Zeit, welche benötigt wird, damit sich der richtige Drucksprung an der Tropfenoberfläche einstellt, dürfte gegenüber der Einstelldauer des stationären Zustandes verschwindend klein sein.

Wenn es berechtigt ist, quasistationäre Veränderungen für das Wärmeleitungsproblem anzunehmen, so ist diese Annahme auch für das Diffusionsproblem gerechtfertigt, da wir es mit den gleichen Differentialgleichungen zu tun haben und die sogenannte Temperaturleitfähigkeit $a^2 = \frac{k}{\varrho c_p}$ und die Diffusionskonstante numerisch beinahe gleich sind. Nennen wir die radiale Koordinate wieder y und die Temperatur an der Stelle y T_y, so lautet die Wärmeleitungsgleichung bei Kugelsymmetrie:

$$\frac{1}{a^2}\frac{\partial T_y}{\partial t} = \frac{2}{y}\frac{\partial T_y}{\partial y} + \frac{\partial^2 T_y}{\partial y^2}.$$

In dieser Gleichung muß die linke Seite gegen einen der Summanden auf der rechten Seite zu vernachlässigen sein, wenn wir mit Berechtigung quasistationär rechnen wollen. Am wichtigsten ist es, daß diese Bedingung am Tropfenrand erfüllt ist, denn dort treten die größten Temperaturunterschiede auf. Wir müssen gerade am

Tropfenrand eine gute Übereinstimmung unserer Annahme mit den tatsächlichen Verhältnissen fordern, und es ist also folgende Bedingung zu erfüllen

$$\left|\frac{1}{a^2}\frac{\partial \tau_\xi}{\partial t}\right| \ll \left|\frac{2}{\xi^2}(\tau_\xi - \tau)\right|^{3)}. \qquad (20)$$

An einer bestimmten Stelle, als welche wir der Einfachheit halber die Stelle $x = 0$ wählen, hat die dimensionslos gemachte Temperaturschwankung in weiter Entfernung von Tropfen folgende Abhängigkeit von der Zeit

$$\tau = \tau_0 e^{-i\omega t}.$$

Dabei nehmen wir an, daß wir den Anfangspunkt der Zeitzählung so gewählt haben, daß τ_0 eine reelle Amplitude ist. Als Lösung wollen wir stets den Realteil der letzten Gleichung benützen. Die entsprechende dimensionslose Tropfentemperatur macht dann folgende Schwankungen

$$\tau_\xi = \tau_{\xi 0} e^{-i\omega t} = (\tau'_{\xi 0} + i\tau''_{\xi 0}) e^{-i\omega t}$$

Von der Amplitude $\tau_{\xi 0}$ können wir nun nicht mehr voraussetzen, daß sie reell ist, denn die Schwankungen der Tropfentemperatur können zu den Schwankungen der Lufttemperatur sehr wohl eine Phasenverschiebung haben, was sich in unserer Schreibweise in einer komplexen Amplitude äußert. $\tau'_{\xi 0}$ und $\tau''_{\xi 0}$ seien Real- und Imaginärteil von $\tau_{\xi 0}$. Die wirkliche Schwingungsamplitude ist der Absolutbetrag der komplexen Amplitude. Die Realteile der beiden Temperaturschwingungen haben also folgende Gestalt

$$\tau = \tau_0 \cos\omega t\,; \quad \tau_\xi = |\tau_{\xi 0}| \cos\omega(t+\delta)\,,$$

wobei zwischen der Phasenverschiebung δ und dem Real- und Imaginärteil von $\tau_{\xi 0}$ die untenstehende Beziehung besteht

$$\operatorname{tg}\omega\delta = -\frac{\tau''_{\xi 0}}{\tau'_{\xi 0}}.$$

Führen wir unseren Ansatz in die Gleichung (20) ein, so erhalten wir folgende Bedingung:

$$|\tau_{\xi 0}| \cdot |\sin\omega(t+\delta)| \ll \frac{2a^2}{\omega\xi^2} |\tau_0 \cos\omega t - |\tau_{\xi 0}| \cos\omega(t+\delta)|\,.$$

Dieser Ungleichung ist zu entnehmen, daß wir immer einen Zeitpunkt angeben können, in dem die obige Bedingung unmöglich erfüllt sein kann. Wählen wir etwa den Fall, daß die Phasenverschiebung $\delta = 0$ ist, so verschwindet im Zeitpunkt $\cos\omega t = 0$ die rechte Gleichungsseite, während die linke durchaus endlich bleibt. Es handelt sich aber nicht darum, daß die Ungleichung in jedem Augenblick erfüllt ist. Sie darf in einem Zeitmoment, der gegenüber der Schwingungsdauer klein ist, durchaus falsch sein. Während einer ganzen Schwingungsperiode muß sie aber im großen und ganzen richtig sein. Wir verlangen daher, daß die Mittelwerte über eine Periode unsere Ungleichung erfüllen sollen. Nachdem es nur auf Absolutbeträge ankommt, wählen wir zweckmäßig zur Mittelbildung die Wurzel aus den quadratischen Mittelwerten über eine Periode. Das gibt

$$|\tau_{\xi 0}| \sqrt{\int_{\omega t=0}^{2\pi} \sin^2\omega(t+\delta)\,dt} \ll \frac{2a^2}{\omega\xi^2} \sqrt{\int_{\omega t=0}^{2\pi} [\tau_0 \cos\omega t - |\tau_{\xi 0}| \cos\omega(t+\delta)]^2 dt}\,.$$

Führen wir die Integration aus, so verschwindet die Zeit t aus der Gleichung und wir können anstatt der Gleichung (20) folgendes schreiben

$$\frac{\omega^* \xi^2}{2a^2} \ll \frac{\omega^*}{\omega} \sqrt{\frac{\left(1 - \frac{\tau'_{\xi 0}}{\tau_0}\right)^2 + \left(\frac{\tau''_{\xi 0}}{\tau_0}\right)^2}{\left(\frac{\tau'_{\xi 0}}{\tau_0}\right)^2 + \left(\frac{\tau''_{\xi 0}}{\tau_0}\right)^2}}. \qquad (20a)$$

Um die Größen $\frac{\tau'_{\xi 0}}{\tau_0}$ und $\frac{\tau''_{\xi 0}}{\tau_0}$ zu erhalten, müssen wir nun aus dem Gleichungssystem (6b), (7b) und (8b) π_2 und π eliminieren und erhalten so ein homogenes Gleichungssystem für τ_0 und $\tau_{\xi 0}$. Vernachlässigen wir auch hier wie in Gleichung (12) die kleinen Glieder, welche die Änderung der inneren Energie der Tropfen ausdrücken, so erhalten wir die Beziehung

$$\frac{\tau_{\xi 0}}{\tau_0} = \frac{\left(1 + \frac{\varkappa}{\varkappa - 1}\lambda_f\right) + i\frac{\omega}{\omega^*}\left(1 + \frac{\varkappa}{\varkappa - 1}\lambda_f\lambda_D\right)}{\left(1 + \frac{\varkappa}{\varkappa - 1}\lambda_f\right) - \frac{\omega^2}{\omega^{*2}}\frac{c_3}{c_p}g_{z0}\lambda_D + i\frac{\omega}{\omega^*}(1 + \lambda_D\lambda_s)}. \qquad (21)$$

3) τ ist hierbei die relative Temperaturänderung in unendlicher Entfernung vom Tropfen.

Dieser Gleichung kann man die Grenzwerte entnehmen

$$\lim_{\frac{\omega}{\omega^*}\to 0} \frac{\tau_{\xi 0}}{\tau_0} = 1 \qquad \lim_{\frac{\omega}{\omega^*}\to \infty} \frac{\tau_{\xi 0}}{\tau_0} = 0 .$$

Der erste Grenzfall ist der Fall der Sättigung in jedem Augenblick. Hier stimmen Tropfentemperatur und Lufttemperatur stets überein. Im zweiten Fall vermag die Tropfentemperatur dem raschen Temperaturwechsel der Luft nicht mehr zu folgen. Sie bleibt daher konstant.

Trennen wir in Gleichung (21) Real- und Imaginärteil, so erhalten wir unter den schon für diese Gleichung angewendeten Vernachlässigungen

$$\frac{\tau'_{\xi 0}}{\tau_0} = \frac{\left(1 + \frac{\varkappa}{\varkappa - 1}\lambda_f\right)^2 + \frac{\omega^2}{\omega^{*2}}(1 + \lambda_D\lambda_s)\left(1 - \frac{\varkappa}{\varkappa + 1}\lambda_f\lambda_D\right)}{\left(1 + \frac{\varkappa}{\varkappa - 1}\lambda_f\right)^2 + \frac{\omega^2}{\omega^{*2}}(1 + \lambda_D\lambda_s)^2 + \frac{\omega^4}{\omega^{*4}}\left(\lambda_D g_{30}\frac{c_3}{c_p}\right)^2}$$

und

$$-\frac{\tau''_{\xi 0}}{\tau_0} = \frac{\left(1 + \frac{\varkappa}{\varkappa - 1}\lambda_f\right)\left(\lambda_s - \frac{\varkappa}{\varkappa - 1}\lambda_f\right)\lambda_D + \frac{\omega^2}{\omega^{*2}}\left(1 + \frac{\varkappa}{\varkappa - 1}\lambda_f\lambda_D\right)\lambda_D g_{30}\frac{c_3}{c_p}}{\left(1 + \frac{\varkappa}{\varkappa - 1}\lambda_f\right)^2 + \frac{\omega^2}{\omega^{*2}}(1 + \lambda_D\lambda_s)^2 + \frac{\omega^4}{\omega^{*4}}\left(\lambda_D g_{30}\frac{c_3}{c_p}\right)^2} \cdot \frac{\omega}{\omega^*} .$$

Würden wir diese Ausdrücke in Gleichung (20a) einsetzen, so gäbe das einen schwer übersehbaren Bruch. Wir wollen daher die Werte von $\frac{\tau'_{\xi 0}}{\tau_0}$, $\frac{\tau''_{\xi 0}}{\tau_0}$ und $1 - \frac{\tau'_{\xi 0}}{\tau_0}$ für die drei ausgezeichneten Werte von $\frac{\omega^*}{\omega} = 0, 1, \infty$ ausrechnen und uns auf diese Weise einen Einblick in den Wertebereich des Wurzelausdruckes verschaffen. Es ist nicht schwer einzusehen, wir wollen uns den Beweis hier aber ersparen, daß wir hiermit den ganzen Wertevorrat des Wurzelausdruckes größenordnungsmäßig erfaßt haben. Wir haben gesehen, daß die Klammerausdrücke, welche die λ enthalten, sowie das λ_D die Größenordnung der Einheit haben. Daher wollen wir im folgenden irgendeinen Ausdruck von der Größenordnung der Einheit, welcher nur die dimensionslosen λ enthält, einfach mit λ bezeichnen. Es ist also auch $\lambda = \frac{1}{\lambda'}$. Nachdem die Wurzel in Gleichung (20a) auch noch mit $\frac{\omega^*}{\omega}$ multipliziert ist, wollen wir in der folgenden Tabelle den Grenzübergang für ein als Faktor auftretendes $\frac{\omega}{\omega^*}$ nicht durchführen. Wir erhalten

$\frac{\omega}{\omega^*}$	0	1	∞
$\left\lvert\frac{\tau'_{\xi 0}}{\tau_0}\right\rvert$	1	λ	$\lambda \frac{1}{\frac{\omega^2}{\omega^{*2}}\left(g_{30}\frac{c_3}{c_p}\right)^2}$
$\left\lvert\frac{\tau''_{\xi 0}}{\tau_0}\right\rvert$	$\lambda \frac{\omega}{\omega^*}$	λ	$\lambda \frac{1}{\frac{\omega}{\omega^*} g_{30}\frac{c_3}{c_p}}$
$\left\lvert 1 - \frac{\tau'_{\xi 0}}{\tau_0}\right\rvert$	$\lambda \frac{\omega^2}{\omega^{*2}}$	λ	1
$\sqrt{\frac{\left(1 - \frac{\tau'_{\xi 0}}{\tau_0}\right)^2 + \left(\frac{\tau''_{\xi 0}}{\tau_0}\right)^2}{\left(\frac{\tau'_{\xi 0}}{\tau_0}\right)^2 + \left(\frac{\tau''_{\xi 0}}{\tau_0}\right)^2}}$	$\lambda \frac{\omega}{\omega^*}$	λ	$\lambda \frac{\omega}{\omega^*} g_{30}\frac{c_3}{c_p}$

Den kleinsten Wert der rechten Ungleichungsseite (20a) bekommen wir für $\frac{\omega}{\omega^*} = \infty$, und zwar $\lambda g_{30}\frac{c_3}{c_p}$. Es muß also sein

$$\frac{\xi^2 \omega^*}{2a^2} \ll \lambda \frac{c_3}{c_p} g_{30} .$$

Setzen wir

$$g_{30} = \frac{4\pi}{3}\,\xi^3 \varrho_3 \frac{n_0}{\varrho_0}$$

und ω^* aus Gleichung (10) ein, so muß endlich folgende Bedingung erfüllt sein:

$$\frac{3}{2}\frac{D}{a^2}\,\frac{1}{1+\dfrac{\xi_k}{\xi}\dfrac{c_3\,\varrho_3}{c_p\,\varrho_0}} \ll \lambda .$$

Hier sind alle Brüche von der Größenordnung der Einheit. Lediglich das Verhältnis $\frac{\varrho_0}{\varrho_3}$ ist von der Größenordnung 10^{-3}. Wir rechnen also im ganzen Frequenzbereich mit weitgehender Genauigkeit, wenn wir die Annahme quasistationärer Temperatur- und Dampfdruckverteilung in der Tropfenumgebung zugrunde legen.

Schrifttum

1) H. Mache, Über die Absorption des Schalles in nebliger Luft und in der freien Atmosphäre. Meteorol. Zeitschr. 50, 393, 1933.
2) N. Frößling, Über die Verdunstung fallender Tropfen. Gerlands Beitr. z. Geophysik **52**, 170, 1938.
3) W. Prüger, Die Verdampfungsgeschwindigkeit der Flüssigkeiten. Zeitschr. f. Physik **115**, 202, 1940.
4) O. Brandt, H. Freund und E. Hiedemann, Schwebestoffe im Schallfeld. Zeitschr. f. Physik **104**, 511, 1937.
5) G. Jäger, Verhalten verdünnter Gase. Handbuch der Physik **9**, 438, 1926.
6) G. Ackermann, Wärmeübergang und molekulare Stoffübertragung im gleichen Feld bei großen Temperatur- und Partialdruckdifferenzen. VDI.-Forschungsheft 382, Berlin 1937.

Göttingen, Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Strömungsforschung.

(Eingegangen 4. August 1941.)

Korrelation zwischen spektraler Hellempfindlichkeit und Mondphase

Von Eberhard Buchwald

1. Die Kurve der spektralen Hellempfindlichkeit V_λ ist im Jahre 1924 international festgelegt worden, doch meldeten sich von 1936 ab erst deutsche, dann auch ausländische Stimmen, die daran Kritik übten. Das abschließende Wort in diesen Auseinandersetzungen hat A. Dresler[1]) gesprochen. Er konnte durch umfangreiche Meßreihen, die sich ohne wesentliche Unterbrechung von November 1938 bis November 1939 erstreckten, zeigen, daß die Hellempfindlichkeit jahreszeitlichen Schwankungen unterliegt dergestalt, daß die Quotienten $\frac{V_{580}}{V_{546}}$ und $\frac{V_{578}}{V_{546}}$ im Sommer um einige Prozent kleiner sind als im Winter: das Auge, heißt das, ist im Sommer verhältnismäßig grün-, im Winter verhältnismäßig gelbempfindlicher.

Kann man den Grund hierfür vielleicht noch in Ernährungsverhältnissen finden (Vorrat des Körpers an Vitamin A[2]), vielleicht auch in der spektralen Verschiebung nach kürzeren Wellen, die die Sommersonne gegenüber unseren Winterbeleuchtungen aufweist, so zeigen die Kurven von Dresler und seinem Mitarbeiter eine weitere Eigentümlichkeit, für die zunächst jede Erklärung mangelt: der langsame jahreszeitliche Schwankung ist eine raschere, etwa vierwöchige überlagert, und deren 13 Maxima fallen in der überwiegenden Mehrzahl auffallend gut in die 13 Vollmondzeiten der Beobachtungsspanne.

Wenn sich diese Tatsache, woran kaum zu zweifeln ist, bestätigt, vermehrt sie die Gruppe jener bemerkenswerten Fälle, in denen irdische Lebensvorgänge in geheimnisvollem Zusammenhang mit lunaren Rhythmen stehen, wie wir sie im Umkreise der niederen Lebewesen etwa bei jenem Wurme der Südsee beobachten, der zweimal im Jahre zu Zwecken der Fortpflanzung Kettenglieder seines Körpers an die Meeresoberfläche entläßt, und zwar genau an den Tagen vor der Vollendung des letzten Mondviertels im Oktober und November — oder wie wir sie im Menschenbereich aus der Monatsregel der Frau kennen. So mag es von Interesse sein über den bisweilen irreführenden Anblick zweier ähnlich steigenden und fallenden Kurven hinaus zu einem quantitativen Maß des vermuteten Zusammenhangs vorzudringen und hierzu die Methoden der Korrelationsrechnung heranzuziehen.

2. Wir stellen die rund 40000 photometrischen Ablesungen des Verhältnisses $Y = \frac{V_{589}}{V_{546}}$ [2 Beobachter täglich vor- und nachmittags etwa 55 Wochen lang je 30 Messungen[3])] zu 4-Wochenmitteln zusammen und bewerten dabei den „ersten Beobachter" doppelt, da seine Meßpunkte weniger streuen. Die Kurve der 4-Wochenmittel, aufgetragen als Funktion der Beobachtungswochen 1 bis 55, zeigt das erwähnte Minimum im Sommer — es hat den Wert 0,824 — und ein Maximum von 0,865 im Winter. Ein Teil

1) A. Dresler, Das Licht **10**, 79, 1940; hier weitere Literatur. Siehe auch A. Dresler, Naturwiss. **29**, 225, 1941.

2) J. S. Preston, Proc. Phys. Soc. **51**, 757, 1939.

3) Herr Dresler hat mir freundlicherweise sein Beobachtungsmaterial zur Verfügung gestellt.

der Kurve, von der 39.—50. Woche, ist in Fig. 1 wiedergegeben. Die Zeichnung erfolgte nach den Regeln der Glättung empirischer Kurven. Es geht dabei nicht ohne eine gewisse Willkür ab.

Ferner bilden wir Wochenmittelwerte. Deren Verbindungslinien umspielen die geglättete Kurve, den „Trend" in der Sprache der Korrelationsrechnung, wie das gleichfalls Fig. 1 zeigt. Wir schalten den Trend aus, indem wir nur die Abstände y der Wochenmittel von der Trendlinie ablesen und weiterverarbeiten. Zum Beispiel findet man in Fig. 1 gestrichelt die y der 40., 45. und 50. Woche mit den Zahlenwerten $+0{,}0077$, $-0{,}0092$, $-0{,}0078$. Alle y sind in Fig. 2 als obere Punktfolge eingetragen; die größten Abweichungen sind $+0{,}0156$ in der 39. und $-0{,}0142$ in der 4. Woche.

Darunter steht in Fig. 2 die „Kurve der Mondwirksamkeit". Was ist am Monde wirksam? Wir wissen es nicht und lassen mangels irgendwelcher Anhaltspunkte die „Wirksamkeit" zwischen den Werten $X = 0$ bei Neumond und $X = 1$ bei Vollmond proportional der Zeit an- und absteigen[4]). Der Anblick der „Kurven" vermittelt einen ersten Eindruck von der Korrelation der beiden fraglichen Größen. Selbst bei erheblicher Skepsis muß man zubilligen, daß 8 Vollmonde recht gut mit Maximis der oberen Kurve zusammenfallen, die ersten drei, die letzten vier und in der Mitte der sechste. Bei den übrigen stimmt es teils schlechter, teils gar nicht.

Ungünstiger wird das Bild, wenn wir die „Regressionsgrade" zeichnen (Fig. 3). Wir tragen die Wertepaare X, y der 54 Beobachtungs- (X Mondwirksamkeit, y Abweichung des V-Verhältnisses Y vom Trend) als Abszisse und Ordinate auf und finden so die 54 Punkte der Figur. Sie liegen auch nicht annähernd auf einer Geraden, auch nicht auf einer komplizierteren Kurve, wie das bei guter Korrelation sein müßte,

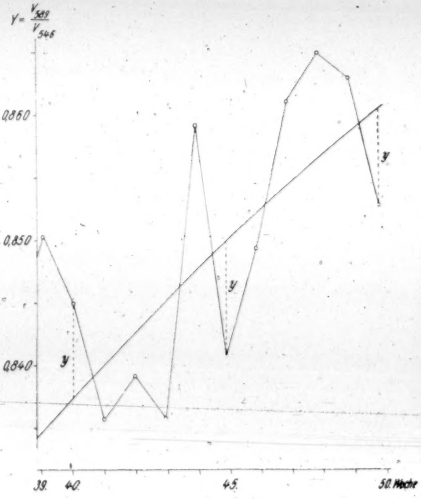

Fig. 1.

und zeigen höchstens eine schwache Tendenz, sich mit starker Streuung um eine leicht ansteigende Gerade zu gruppieren. Diese Gerade ist nach bekannten Ausgleichsmethoden berechnet und eingezeichnet worden. Die mittlere

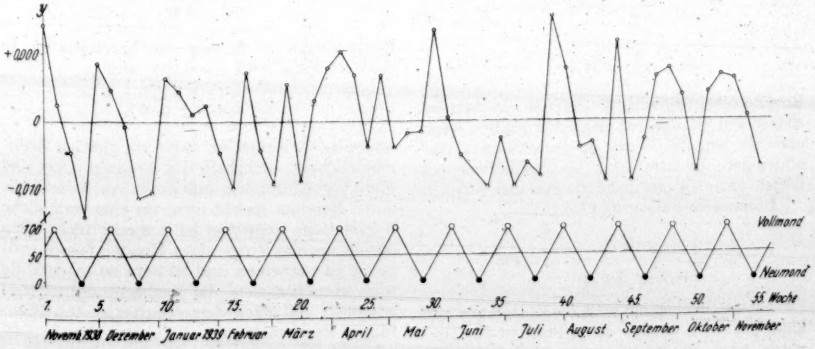

Fig. 2.

4) Die Daten der Mondphasen finden sich mit genügender Genauigkeit im Berliner Astronomischen Jahrbuch **163**, 48, 1936 und **164**, 48, 1937.

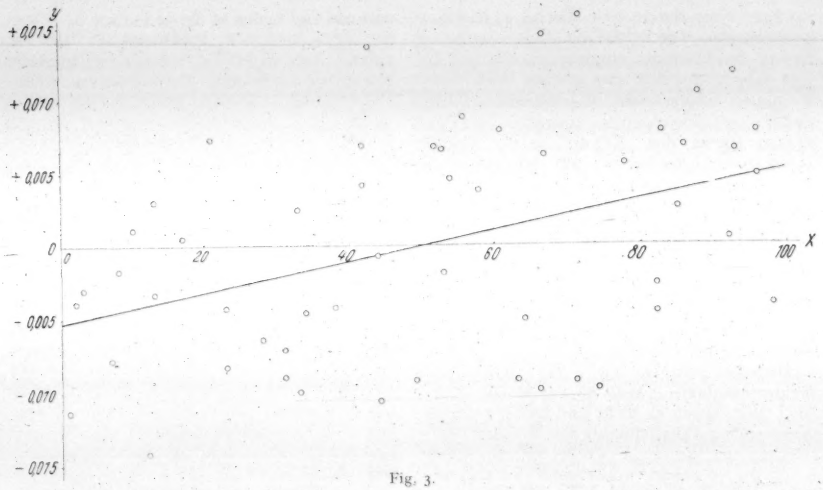

Fig. 3.

Abweichung einer Beobachtung von der ausgeglichenen Geraden ist groß, nämlich $\pm 0{,}0069$.

3. Wir vermuten danach, daß auch der „Korrelationsbeiwert" r nicht sonderlich groß ausfallen wird. Er wird aus den Angaben der Tabelle I folgendermaßen berechnet. Für die einzelnen Wochen ist hier in der ersten Spalte x, die Abweichung des X von seinem Mittelwert (50) eingetragen, in der zweiten y, dieses in einer bequemeren, 10^4mal kleineren Einheit gemessen, in den folgenden xy, x^2 und $^1/_{10}y^2$. Der genannte Beiwert, ein geeignetes Maß für die Straffheit des Zusammenhangs, ist

$$r = \frac{\sum(xy)}{\sqrt{\sum(x^2)\sum(y^2)}} .$$

Er wird 0 bei fehlender Korrelation, da dann xy ebenso gut positiv wie negativ ausfallen kann und die Summe der xy im Durchschnitt verschwindet. Er wird ± 1 bei vollkommenem Gleich- oder Gegeneinanderlaufen der Kurven.

In unserem Falle ergibt sich

$$r = \frac{46930}{\sqrt{44974 \cdot 303310}} = 0{,}402 .$$

Das entspricht einer nur mäßigen Korrelation und kann so gelesen werden: zu 40 Proz. ist die kurzperiodische Y-Schwankung auf einen Mondeinfluß zurückzuführen, zu 60 Proz. auf andere Einflüsse. Handelte es sich um ein Beispiel aus der Wirtschaft, so würde kein vorsichtiger Kaufmann auf ein so kleines r hin Geld in das Geschäft geben.

Eine Phasenverschiebung kommt nicht in Frage: Korrelation der Mondwirksamkeit mit der vorhergehenden Beobachtungswoche verringert r auf 0,170, Korrelation mit der folgenden läßt es bereits in einen kleinen negativen Wert übergehen.

Wir ergänzen die Zahl r durch Angabe ihres Fehlers f, der nach Pearson durch

$$f = \frac{0{,}6745\,(1 - r^2)}{\sqrt{n}}$$

bestimmt ist (n Anzahl der Wertepaare). In unserem Falle wird $f = 0{,}077$, also

$$r = 0{,}402 \pm 0{,}077,$$

was so zu verstehen ist, daß r mit gleicher Wahrscheinlichkeit innerhalb der Grenzen 0,325 und 0,479 liegen kann wie außerhalb. Auch die Größe dieses Bereichs spricht nicht für eine verläßliche Korrelation. Immerhin ist r wieder nicht klein genug, um die Frage eines Mondeinflusses endgültig zu verneinen und ad acta zu legen[5]). Es wäre wünschenswert, das Beobachtungsmaterial erheblich und nach den verschiedensten Richtungen zu vermehren.

5) Der kleine r-Wert hängt wesentlich an wenigen stark herausfallenden Wochenmitteln. Läßt man sie weg, 5 von den 54, so steigt r sogleich auf 0,5 bis 0,54.

Tabelle

Woche	x	y	xy	x^2	$\frac{1}{10}y^2$
1	+17	+143	+2431	289	2045
	+35	+ 25	+ 875	1225	63
	−16	− 46	+ 736	256	212
	−38	−142	+5396	1444	2016
5	+ 6	+ 87	+ 522	36	757
	+46	+ 47	+2162	2116	221
	− 6	− 7	+ 42	36	5
	−49	−114	+5586	2401	1300
	− 6	−106	+ 636	36	1124
10	+43	+ 64	+2752	1849	410
	+ 4	+ 45	+ 180	16	202
	−40	+ 11	− 440	1600	12
	−17	+ 24	− 408	289	58
	+32	− 46	−1472	1024	212
15	+16	− 99	−1584	256	980
	−29	+ 73	−2117	841	533
	−27	− 43	+1161	729	185
	+21	− 93	−1953	441	865
	+28	+ 55	+1540	784	303
20	−19	− 90	+1710	361	810
	−37	+ 30	−1110	1369	90
	+11	+ 78	+ 858	121	608
	+38	+103	+3914	1444	1061
	− 8	+ 68	− 544	64	462
25	−48	− 39	+1872	2304	152
	+ 2	+ 67	+ 134	4	449
	+48	− 41	−1968	2304	168
	+ 3	− 19	− 57	9	36
	−42	− 17	+ 714	1764	29
30	− 7	+136	− 952	49	1850
	+42	+ 4	+ 168	1764	2
	+14	− 51	− 714	196	260
	—	—	—	—	—
	−17	−100	+1700	289	1000
35	+32	− 27	− 864	1024	73
	+24	− 98	−2352	576	960
	−22	− 64	+1408	484	410
	−27	− 83	+2241	729	689
	+22	+156	+3432	484	2434
40	+33	+ 77	+2541	1089	593
	−12	− 42	+ 504	144	176
	−37	− 33	+1221	1369	109
	+13	− 92	−1196	169	846
	+43	+117	+5031	1849	1369
45	− 1	− 92	+ 92	1	846
	−47	− 30	+1410	2209	90
	+ 3	+ 65	+ 195	9	423
	+46	+ 77	+3542	2116	593
	+ 8	+ 37	+ 296	64	137
50	−43	− 78	+3354	1849	608
	− 8	+ 41	− 328	64	168
	+36	+ 67	+2412	1296	449
	+17	+ 61	+1037	289	372
	−33	+ 5	− 165	1089	2
55	−19	− 71	+1349	361	504
		Summe:	46930	44974	30331

4. Wir nennen noch einige weitere nach dem gleichen Verfahren berechnete Zahlen.

a) Zieht man nur die Meßreihen des „ersten Beobachters" heran, so ergibt sich

$$r = 0{,}396 \pm 0{,}078.$$

b) Die des zweiten liefern

$$r = 0{,}333 \pm 0{,}082.$$

c) Man kann auch daran denken, die Mondwirksamkeit nicht proportional der Zeit, sondern proportional der Mondhelligkeit anzusetzen. Diese verläuft nach einer sehr eigentümlichen und in ihren physikalischen Zusammenhängen noch nicht ganz durchsichtigen Kurve[6]). Setzt man sie gleich 0 bei Neu-, gleich 100 bei Vollmond, so ist sie beim ersten Viertel 11,5, beim letzten 10,0. Korreliert man Y mit der Mondhelligkeit, so errechnet sich $r = 0{,}358 \pm 0{,}080$.

d) Dies alles galt für $Y = \frac{V_{589}}{V_{546}}$. Für $Y = \frac{V_{578}}{V_{546}}$ ergibt sich bei der Zusammenfassung beider Beobachter und Annahme einer Mondwirksamkeit steigend und fallend proportional der Zeit

$$r = 0{,}384 \pm 0{,}080,$$

e) bei der Annahme einer Wirksamkeit des Mondes proportional seiner Helligkeit

$$r = 0{,}321 \pm 0{,}084.$$

Alle diese Zahlenwerte sind dem von uns in Nr. 2 und 3 diskutierten so ähnlich, daß die Schlußbemerkungen von Nr. 3 auch hierfür zu Recht bestehen.

Zusammenfassung

Photometrische Messungen von A. Dresler und Mitarbeiter lassen einen Zusammenhang zwischen der spektralen Hellempfindlichkeit V_λ und der Mondphase vermuten derart, daß $\frac{V_{589}}{V_{546}}$ wie $\frac{V_{578}}{V_{546}}$ zumeist Maxima in der Vollmond-, Minima in der Neumondzeit aufweist. Um diesen Befund quantitativ zu erfassen, werden Methoden der Korrelationsrechnung herangezogen, insonderheit der Korrelationsbeiwert r berechnet, der bei fehlendem Zusammenhang 0, bei vollkommenem 1 ist. Er ergibt sich unter verschiedenen Annahmen über den zeitlichen Verlauf der Mondwirksamkeit zu

$$r = 0{,}402$$

oder um einige Hundertstel kleiner. Die Korrelation ist also nicht eng. Sie ist aber merklich genug, um die weitere Verfolgung dieses eigentümlichen Problems wünschenswert erscheinen zu lassen.

6) H. N. Russell, Astrophys. Journ. **43**, 103, 1916. Die benutzte Tabelle auf S. 114.

Danzig-Langfuhr, Theoretisch-Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Juli 1941.

(Eingegangen 17. Juli 1941.)

BESPRECHUNGEN

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder vom Verlag angezeigten Bücher sind in allen deutschen Buchhandlungen zu erhalten

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Hauptredakteur: E. Pietsch. Gr. 8°. Berlin, Verlag Chemie G. m. b. H.

Seit in dieser Zeitschrift zuletzt über das große Gmelinsche Handbuch berichtet wurde, sind fast zwei Jahre vergangen. Und wenn man heute das Werk dieser zwei Jahre zusammenfassend überblickt, stellt man mit Befriedigung fest, daß sie, obwohl Kriegsjahre, dieses gewaltige Kulturwerk nichts weniger als gehemmt haben. Die Kopfzahl der ständigen Redakteure konnte sogar erhöht werden, und dementsprechend schreitet die Produktion an Menge und Güte weiter vorwärts. Wer einen Überblick über das insgesamt Geleistete und über Art und Plan dieser monumentalen Dokumentation der anorganischen Chemie erfahren will, lasse sich den vom Verlag gratis herausgebrachten Probeband kommen, der hierüber objektiv unterrichtet, indem er den Text selber sprechen läßt.

1) Systemnummer 11: Tellur. XXVIII und 363 Seiten. Mit 4 Abbildungen. 1940. Preis brosch. RM 59,—.

Hier liegt wieder ein neues Element abgeschlossen vor. Zunächst fällt die liebevolle Behandlung der Entdeckungsgeschichte auf. Der Erkenntnisbedeutung der Chemiegeschichte, die der Hauptredakteur neuerdings nachdrücklich aufgezeigt hat, trägt die Redaktion Rechnung, indem sie von dem bloßen Nachberichten der großen Geschichtswerke zu eigenen historischen Untersuchungen übergegangen ist und so gerade beim Tellur neue Quellen zugänglich gemacht und abgedruckt hat. 124 Seiten sind dem Vorkommen dieses typischen Streuelementes nach topographischen und mineralogischen Gesichtspunkten gewidmet. Die 100 Seiten über die physikalischen Eigenschaften sind wieder auf der Höhe der Zeit, sogar die durch Beschießen anderer Kerne, auch *U* und *Th*, entstehenden künstlichen Tellurkerne treten darin auf. Die eigentliche Chemie nimmt 140 Seiten ein, davon 100 Seiten die Verbindungen. Der Teil gibt dank seiner übersichtlichen Einteilung einen geradezu lehrbuchhaften Überblick über die Chemie des Elements; als Beispiele seien herausgehoben die Abschnitte über die Gleichgewichte zwischen Tellursäure und ihren Metasäuren oder über das rote $TeSO_3$.

2) Systemnummer 12: Polonium. XXVI und 187 Seiten. Mit 8 Abbildungen. 1941. Preis brosch. RM 32,—.

Der Physiker wird der Behandlung eines radioaktiven Elements mit besonderem Interesse entgegensehen. Nun, er wird auch zufriedengestellt sein. Die Darstellungs- und Reinigungsverfahren nehmen, sogar unter ausdrücklicher Berücksichtigung der Bedürfnisse physikalischer Laboratorien, 30 Seiten ein, ebensoviel die Kernstruktur mit dem radioaktiven Verhalten u. ä.. Mehrere Seiten behandeln Diffusion und Selbstdiffusion. Mit 50 Seiten kommt auch die Chemie zu ihrem Recht, wobei interessant zu sehen ist, daß die meisten chemischen Tatsachen hier nicht präparativ erschlossen wurden, sondern aus Indikatorreaktionen, d. h. aus dem Gange der Radioaktivität bei Fällungen und Trennungen. Nachweis und Bestimmung, hauptsächlich mit physikalischen Methoden, füllen 10 Seiten. Der Rest des Buches ist den radioaktiven Isotopen (*RaA*, *ThA*, *AcA*, *RaC'*, *ThC'*, *AcC'*) gewidmet. Die sorgfältige Nachprüfung aller referierten Einzelheiten macht sich in der mehrfachen Einholung von Originalstellungnahmen einschlägiger Forscher geltend.

3) Systemnummer 35: Aluminium. Teil A: Das Element. Lieferung 7: Legierungen von *Al* mit *Fe*. XIX und 123 Seiten. Mit 52(!) Abbildungen. 1941. Preis brosch. RM 22,—.

Mit einer nachfolgenden Lieferung zusammen enthält dieses Heft die *Al-Fe*-Legierungen vollständig; nur vom System *Al-Fe-C* sind die elektromagnetischen Eigenschaften in den weiteren Zusammenhang des Bandes 59 — Eisen — gestellt worden, ebenso die zu den Edelstählen zu rechnenden Legierungen dieser Elemente mit weiteren Komponenten. Auffallend ist übrigens, daß das wichtige Zustandsdiagramm Eisen-Aluminium noch nicht lückenlos bekannt ist, ein Beispiel für die durch das Handbuch zu vermittelnden Forschungsanregungen. Von der ausgezeichneten Darstellung der physikalischen und Werkstoffeigenschaften der Legierungen sei als Beispiel auf die Besprechung der Diffusion als Mittel zum Korrosionsschutz des Eisens durch Aluminiumlegierungsschichten hingewiesen, worüber auch weiteres im Eisen-Bande zu finden ist. Den Abschluß bilden die Dreistofflegierungen. Ein reiches Bildmaterial betreffend Zustandsdiagramme und Eigenschaftsänderungen erleichtert die Benutzung des Heftes, das wegen seiner sorgfältigen wissenschaftlichen Durcharbeitung eine Fundgrube für den technischen Physiker ist.

4) 5) 6) Systemnummer 38: Thallium. Lieferung 1—3. XXXVIII und 527 Seiten. Mit 43 Abbildungen. 1939—40. Preis broschiert RM 29 + 25 + 34 = 88,—.

Diese Monographie über das Thallium füllt für jeden, der damit arbeitet, eine bisher fühlbare Lücke aus. Auch der Fernerstehende findet auf Anhieb viele wertvolle Informationen: Thallium kommt sehr verteilt vor und bildet kaum eigene Mineralien; alle europäischen Vorkommen befinden sich in deutscher Hand. Thallium-Blei ist die korrosionsbeständigste Legierung überhaupt! Thallosulfat ist ein Rattengift. Auf die physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften folgen die ausführlichen analytischen Angaben und die aus den Verbindungen herausgehobenen Legierungen. Den Physiker werden die Angaben über die Verfärbung der Thallohalogenide durch inneren Photoeffekt und die Sperrschichtphotozelle mit Tl_2S interessieren, sowie die radioaktiven Isotope *RaC''*, *ThC''* und *AcC''* (= *AcD*).

7) Systemnummer 43: Hafnium. XXIII und 62 Seiten. Mit 1 Abbildung. 1941. Preis brosch. RM 13,—.

Für die Physik ist das Hafnium von besonderer Wichtigkeit dadurch, daß ja seine Entdeckung den historischen Triumph der Bohrschen Theorie des periodischen Systems darstellt. Diese Geschichte ist auf 5 Seiten ausführlich dargestellt. Großen Raum nimmt naturgemäß die (durch die „Lanthanidenkontraktion" erschwerte) Trennung vom Zirkonium ein. Für die technische Verwertung seien Elektroden von Elektronenröhren, feuerfeste Stoffe und Wolframlegierungen besonderer Eigenschaften genannt. Es gibt über diese Dinge bereits eine Liste von 3 Seiten mit Philips-Patenten. Überhaupt stellt man fest, daß das Hafnium in seinen 20 Jahren Geschichte schon zu einem recht gut erforschten Element geworden ist, ein für die Organisation der Wissenschaft befriedigendes Ergebnis. Man weiß über das Hafnium doch etwa so viel, wie etwa ein Chemiker und ein Physiker zusammen über das Eisen im Kopfe haben sollten.

8) Systemnummer 59: Eisen. Teil A: Das Element. Abteilung II: Systeme mit Schwefel bis Tantal. Lieferung 9: Systeme *Fe—Mg* bis *Fe—Pa*. 128 Seiten. Mit 57 Abbildungen. 1939. Preis brosch. RM 58,—.

Diese Lieferung schließt die Abteilung II (Systeme mit Schwefel bis Tantal) ab hinsichtlich der dritten Systemkomponenten *Mg* bis *Pa* (Protaktinium, nicht, wie fälschlich auf dem Umschlag steht, *Pr* = Praseodym!). Es werden also vom wissenschaftlichen Standpunkt aus (für das Technische siehe die an anderer Stelle in dieser Zeitschrift besprochenen Sonderbände und Patentsammlungen) die binären und ternären Systeme des Eisens mit den genannten Elementen unter reicher Figurenbeigabe besprochen. Als wichtigste seien hervorgehoben die Zinklegierungen, die seinerzeit für die Ausgestaltung der Hochdruck-Benzinsynthese ausschlaggebend waren, die Cerlegierungen (Feuersteine), die Titan-, Vanadin- und Tantalstähle.

9) Systemnummer 59: Eisen. Teil A: Das Element und Systeme mit zwei und drei andern Komponenten. Titelei, Zeitschriften- und Abkürzungsverzeichnis, Inhaltsverzeichnis, Sachverzeichnis. CXI und CXLII Seiten. 1939.

Den, wie unter 8) erwähnt, abgeschlossenen beiden Abteilungen I und II des Elementbandes *A* werden jetzt Titelei und Inhaltsverzeichnis beigegeben. Neu für den Gmelin ist ein für Abteilung I und II getrenntes ausführliches alphabetisches Sachregister. Für andere Elemente wegen des systematischen Aufbaues des Werkes unnötig, ist es für die große, inhaltlich abweichende und besonders vielseitige Eisenmonographie eine unerläßliche Ergänzung, die, wie Referent sich überzeugt hat, nach sehr wohlerwogenen Grundsätzen durchgeführt ist. Es bildet für den Benutzer, besonders den aus der Technik, erst den Schlüssel zu den Schätzen des Buches. Für ein großes Handbuch, gleich welchen Gebietes, bildet das Register einen wesentlichen Teil, dessen Güte die Benutzbarkeit des Werkes erst bestimmt. Es wäre nur zu wünschen, daß alle Sachregister mit solcher Gründlichkeit und systematischen Unterteilung der Begriffe durchgearbeitet würden wie dieses!

10) Systemnummer 59: Eisen. Teil F: Nachweis und Bestimmung. Abteilung I: Begleitelemente (hauptsächlich Nichtmetalle). Lieferung 1: Probenahme, Gase, Rückstandsanalyse. V und 160 Seiten. Mit 30 Abbildungen und XI Gefügephotos auf Tafeln. 1939. Preis broschiert RM 26,—.

11) Systemnummer 59: Eisen. Teil F: Nachweis und Bestimmung. Abteilung I: Begleitelemente. Lieferung 2: Nachweis und Bestimmung. 265 Seiten. Mit 5 Abbildungen. 1941. Preis broschiert RM 63.—.

12) Systemnummer 59: Eisen. Teil F: Nachweis und Bestimmung. Abteilung I und II: Nachweis und Bestimmung von Fremdelementen in Eisen und Stahl. Vorwort und Inhaltsverzeichnis. 152 Seiten.

In Abteilung I werden jetzt die allgemeinen Vorschriften über Probenahme usw. zusammengefaßt, die hier sehr wichtig sind, und die nichtmetallischen Eisenbegleiter *O, N, H, C, Mn, Si, S, P, As, Sb, Bi* analytisch besprochen. Insgesamt sind in dem jetzt abgeschlossenen Bande über 6000 Abhandlungen bearbeitet und zu einem praktischen Laboratoriumsbuch zusammengefaßt worden. Das umfangreiche Inhaltsverzeichnis gibt einen Begriff von diesem ungeheuren Material, das hier in kurzer Zeit bewältigt und dem Praktiker zugänglich gemacht worden ist. Über den Wert dieser Arbeit vergleiche man auch die frühere Besprechung der Abteilung F in dieser Zeitschrift **40**, 315, 1939.

13) Systemnummer 65: Palladium. Lieferung 1: Das Element. III und 114 Seiten. Mit 19 Abbildungen. 1941. Preis brosch. RM 18,—.

Geschichte und Darstellung, besonders auch die interessante Entdeckungsgeschichte des Palladiums sind im Platinband zusammen mit den anderen Platinmetallen zu finden. Hier sind die physikalischen Eigenschaften metallischen Palladiums behandelt, so insbesondere die des wasserstoffbeladenen Metalls, die dünner orientierter Oberflächenfilme, die Spektren, die Elektronenemission, und von der Elektrochemie der wichtige Zusammenhang von Überspannung und Anwesenheit atomaren Wasserstoffs in der Oberfläche.

14) Systemnummer 67: Iridium. XXIX und 196 Seiten. Mit 3 Abbildungen. 1939. Preis brosch. RM 34,—.

Geschichte, Darstellung, Vorkommen und Analyse sind wieder beim Platin zu finden. Hier die physikalischen und chemischen Eigenschaften. Das Atomgewicht erfordert besonders ausführliche Behandlung, da die Chemie des Iridiums bisher einer exakten Messung mit Hönigschmidschen Methoden entgegengestanden ist. Die Verbindungen spielen wegen der reichen Komplexbildung stark in die reine Chemie hinein. Der Band enthält auch das ephemere *Ekalr* der Ordnungszahl 95, sein Auftauchen und sein Wiederhinabtauchen durch Hahn und Straßmann.

15) Systemnummer 68: Platin. Teil C: Verbindungen. Lieferung 2: Verbindungen bis Cs. VIII und 119 Seiten. Mit 3 Abbildungen. 1940. Preis brosch. RM 19,—.

16) Systemnummer 68: Platin. Teil C: Verbindungen. Lieferung 3: Verbindungen bis Ir. XVI und 91 Seiten. Mit keiner Abbildung. 1940. Preis brosch. RM 16,—.

Die Lieferung 2 enthält alle Alkali-Platin-Komplexsalze, stellt also eine wesentlich komplexchemische Lieferung dar, wobei es ein besonderes Verdienst ist, in die unübersichtliche Chemie dieser Verbindungen die straffe Ordnung des Gmelinschen Handbuches zu tragen. Dasselbe gilt von der nächsten Lieferung, die die oft recht eigenartigen Platinsalze gemeinsam mit *Be, Mg, Ca-Ra, Zn, Hg, Al* usf. bis *Ir*, also durchweg Metallen, behandelt.

17) Systemnummer 68: Platin. Teil A: Die Platinmetalle. Lieferung 4: Nachweis und Bestimmung der Platinmetalle. IX und 101 Seiten. Mit keiner Abbildung. 1940. Preis brosch. RM 17,—.

Es gibt, wie Referent und wohl auch viele andere bei eigenen Arbeiten schmerzlich bemerken mußten, kein gutes Buch über diese komplizierte Materie. Die Stellung dieser Elemente im periodischen System als eng benachbarter Elemente einer Gruppe mit unvollständiger innerer Schale bringt es mit sich, daß sowohl die analytischen Reaktionen der einzelnen Vertreter, wie auch besonders ihre Trennungen schwierig und vielgestaltig sind. Die Einteilung ist: Übersicht, Einzelnachweise, Einzelbestimmungen, Trennungen und Trennungsgänge, Spezialmethoden (Reinheitsprüfung, Schnellmethoden). Für alle, die mit den Platinmetallen zu tun haben, ist diese Neuerscheinung äußerst begrüßenswert.

18) Systemnummer 69: Masurium. Systemnummer 70: Rhenium. XXVIII und 154 Seiten. Mit 12 Abbildungen. 1941. Preis brosch. RM 30,—.

Das Masurium (Element 43) umfaßt nur 10 Seiten und konnte daher mit seinem *Eka*-Element, dem Rhenium, zu einem Buche zusammengefaßt werden. Seine geschichtliche Bearbeitung, die beim Rhenium zu finden ist, gipfelt darin, daß die Existenz des natürlichen *Ma* immer noch nicht gesichert ist, wie ja auch die Existenz eines stabilen Isotopen theoretisch unwahrscheinlich geworden ist. Dagegen nehmen die künstlichen *Ma*-Isotope schon drei Seiten ein. Der Rest, das chemische Verhalten, setzt sich aus dem Fällungsverhalten der künstlichen Radioaktiven und theoretischen Voraussagen über die Masuriumchemie zusammen.

Dagegen besitzen wir über das Rhenium schon recht stattliche Kenntnisse. Seine ausführliche Entdeckungsgeschichte reicht ja auch schon bis zur technischen Darstellung. Während das erste Gramm Rhenium aus der heutigen Quelle, dem Molybdänglanz, 50000 Mark kostete, ist es heute für 4—5 Mark käuflich. Das Metall wird wegen seiner Beständigkeit in der Elektrotechnik und Schmuckindustrie sowie für Füllfederspitzen verwendet, ferner als Katalysator. Gewarnt sei hier in heutiger Zeit vor der eßluststeigernden Wirkung seiner Verbindungen, von denen das Kaliumperrhenat die wichtigste ist. Physikalisches, chemisches, elektrochemisches, analytisches Verhalten, Legierungseigenschaften und Verbindungen werden systematisch behandelt. G.-M. Schwab

NACHRICHTEN

Dozenturen: An der Technischen Hochschule Berlin Dr. Theodor Schoon für Physikalische Chemie, an der Technischen Hochschule Dresden Dr. Ferdinand Schneider für Organische Chemie, an der Universität Wien Dr. Friedrich Hecht für Chemie.

Ernannt: Der Dozent für Chemie an der Universität München Dr. Hanns Dyckerhoff zum o. Professor für Physiologische Chemie an der Universität Straßburg, der Abteilungsleiter am Oppauer Forschungslaboratorium der IG. Farbenindustrie Dr. R. Brill zum o. Professor für Anorganische und Physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Darmstadt, der a. o. Professor an der Technischen Hochschule Aachen Dr. Wilhelm Fucks zum o. Professor der Experimentalphysik ebenda, der ö. a. o. Professor der Theoretischen Physik an der Universität Kolozsvar (Ungarn) Dr. Paul Gombás zum ö. o. Professor an derselben Universität.

Vom Lehramt zurück: Der o. Professor für Naturwissenschaften und Ergänzungsfächer an der Technischen Hochschule Hannover Dr. Wilhelm Biltz, der planmäßige ö. o. Professor für Meteorologie und Geophysik an der Reichsuniversität Graz Dr. Kurt Wegener.

Ehrung: Der emeritierte o. Professor der Physikalischen Chemie an der Universität Berlin und Herausgeber der Zeitschrift für Angewandte Photographie sowie der Zeitschrift für Physikalische Chemie Dr. Max Bodenstein erhielt die Otto-von-Guericke-Medaille.

Neuer Lehrauftrag: Dr. Heinz Raether an der Universität Jena (nicht in Göttingen, wie S. 196 vermerkt) für Sondergebiete der neueren Physik.

Gestorben: Der frühere o. Professor der Mathematik an der Universität Gießen Dr. Friedrich Engel, der Dozent für Chemie an der Hochschule für Bodenkultur in Wien Dr. Josef Gangl (in Rußland gefallen).

Angebote

Assistentenstelle

Am **Institut für Experimentalphysik der Reichsuniversität Posen** ist die Stelle eines wissenschaftlichen Assistenten sofort zu besetzen. Bewerber wollen ihre Gesuche mit den nötigen Unterlagen in Abschrift a. d. Vorstand d. Institutes, Fr. Nietzsche-Str. 2, einreichen.

Verantwortlicher Schriftleiter: i. V. Dr. Ludwig Bewilogua, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C 1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 3. — Printed in Germany.